Kristallographische und thermische Untersuchung von binären Systemen aus Thallochlorid und Chloriden zweiwertiger Metalle.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin

von

Ernst Korreng
aus Hohensaaten a. O.

Tag der Promotion: 8. November 1913.

8

Kristallographische und thermische Untersuchung von binären Systemen aus Thallochlorid und Chloriden zweiwertiger Metalle.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin

von

Ernst Korreng
aus Hohensaaten a. O.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Tag der Promotion: 8. November 1913.

Referenten:

Herr Geheimer Bergrat Prof. Dr. Th. Liebisch.
Herr Geheimer Regierungsrat Prof. Dr. E. Beckmann.

Separat-Abdruck aus dem Neuen Jahrbuch für Mineralogie etc. Beilageband XXXVII.
Stuttgart.
E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung
Nägele & Dr. Sproesser.
1913.

Druck von Carl Grüninger, K. Hofbuchdruckerei Zu Gutenberg (Klett & Hartmann), Stuttgart.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547017_0090

Kristallographische und thermische Untersuchung von binären Systemen aus Thallochlorid und Chloriden zweiwertiger Metalle.

Von

E. Korreng in Berlin.

Mit Taf. I, II und 22 Textfiguren.

Einleitung.

Unter den Doppelhalogeniden der Mineralien sind nur zwei wasserfreie Verbindungen bekannt: Pseudocotunnit $= 2\,KCl \cdot PbCl_2$ und Chlorocalcit $= KCl \cdot CaCl_2$. Dagegen wurden aus binären schmelzflüssigen Gemischen von Chloriden, namentlich in jüngster Zeit, zahlreiche wasserfreie Chlorodoppelsalze dargestellt. Dabei ergab sich, daß die Chloride der Schwermetalle in hervorragendem Maße die Fähigkeit der Doppelchloridbildung durch Addition von Alkalichloriden besitzen. Auch dem dreiwertigen Thallium kommt diese Fähigkeit zu. Es besitzt sogar große Neigung, in der Form polymolekularer Chloride, Bromide und Jodide am Aufbau von Doppelsalzen teilzunehmen[1]. Einwertiges Thallium verhält sich wie die Alkalimetalle und einwertiges Cu, Ag oder Au. Auch kommen in der Natur die Thallosalze häufig mit Alkalisalzen vergesellschaftet vor. Es erschien daher aussichtsreich, zu untersuchen, ob sich der Überschuß an positiven Valenzen, den das Thalliumchlorür gegenüber dem Thalliumchlorid besitzt, in der Doppelsalzbildung äußert, oder, was auf dasselbe hinauskommt, ob es sich wie die Alkalichloride und die Chloride des einwertigen Kupfers und Silbers von den Chloriden der Alkalierdmetalle und der Schwermetalle addieren läßt.

[1] P. Pfeiffer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **31**. 1902. 191.

Den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bildet deshalb das Studium der Kristallisationsvorgänge in binären Systemen aus Thalliumchlorür und Chloriden zweiwertiger Metalle.

Versuchsanordnung.

Die zur Aufnahme von Abkühlungs- und Erwärmungskurven hergestellten Salzgemische wurden in einem elektrischen Widerstandsofen unter Verwendung eines Rührapparates[1] und einer von mir konstruierten Schutzglocke zur Erzeugung einer indifferenten Atmosphäre geschmolzen.

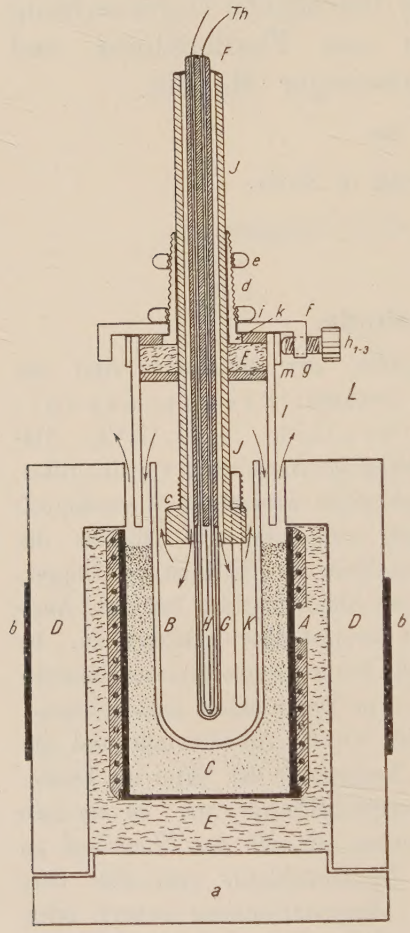


Fig. 1. Elektrischer Widerstandsofen und Rührvorrichtung mit Schutzglocke für Schmelzversuche in indifferenter Atmosphäre. Verkl. ca. $\frac{1}{2}$.

Elektrischer Nickeldrahtwiderstandsofen (Fig. 1). — Dieser Ofen wurde gewählt, weil sich einige der verwendeten Versuchssubstanzen beim Schmelzen in Öfen mit Gasflammenheizung infolge der Einwirkung von Rauchgasen zersetzen. Er gewährte ferner den Vorteil, daß die Angaben der Abkühlungskurven durch Aufnahme von Erwärmungskurven kontrolliert werden konnten, da die Erhitzung sehr gleichmäßig erfolgte und die Erhitzungsdauer sich zur Verdeutlichung thermischer Effekte durch Änderung der Stromstärke beliebig variieren ließ.

Die Widerstandsöfen stellte ich aus dünnwandigen, ca. 10 cm hohen und 5 cm weiten Bechern aus Marquardt'scher Masse her, die ich mit Nickeldraht-

[1] R. Nacken, Centralbl. f. Min. etc. 1910. 454.

windungen in ein- oder mehrfacher Lage umgab. Die Windungen wurden durch einen Kitt aus faserigem Asbest und Natriumsilikat oder durch MARQUARDT'sche Masse, die gleichfalls mit Wasserglas angerührt war, gegeneinander isoliert und nach außen durch eine Asbestpapierhülle geschützt.

Zur Untersuchung des Systems Kupferchlorür—Lithiumchlorid wurde ein dauerhafter Ofen benutzt, bei dem der Porzellanbecher durch ein kurzes Mannesmannrohr ersetzt war. Bei einem Stromverbrauch von 150—170 Watt konnten in 15 bis 20 Minuten Temperaturen von 700—800° erreicht werden. Die Maximaltemperatur betrug 1200°.

Rührapparat. — Als Antrieb diente ein Heinrici-Heißluftmotor von 1/50 PS. Da die geschmolzenen Chloride von Kupfer, Thallium, Magnesium, Zink, Zinn und Blei nicht längere Zeit Platin berühren dürfen, wurde an Stelle eines V-förmig gebogenen Platinrührers ein im elektrischen Lichtbogen einseitig zugeschmolzenes, glasiertes Porzellanröhrchen (Fig. 1, K) benutzt.

Schutzglocke für Schmelzversuche in einer indifferenten Atmosphäre (Fig. 1, L). — Um Systeme zu untersuchen, deren Komponenten vor dem Schmelzen stark sublimieren oder bei Gegenwart von atmosphärischer Luft oxydiert werden, haben R. LORENZ und W. RUCKSTUHL[1], K. MÖNKEMEYER[2] und O. MENGE[3] die Schmelzgefäße verschlossen und sich dabei auf das Rühren mit dem Thermoelement selbst beschränkt. Dieses Verfahren hat indessen nicht in allen Fällen zu einwandsfreien Ergebnissen geführt.

Von den untersuchten Chloriden zersetzen sich die meisten, wenn sie nicht unter Luftabschluß geschmolzen werden. So verändern sich Cu Cl, $Mg Cl_2$, $Ca Cl_2$ und $Sn Cl_2$ besonders stark durch Abgabe von Chlor und Bildung von Oxyd und Oxychlorid. Einige Chloride, wie Tl Cl und $Sn Cl_2$, beginnen schon bei relativ niedrigen Temperaturen zu sublimieren. Es ergab sich daher die Aufgabe, eine Versuchsanordnung zu treffen, die das gründliche automatische Rühren nicht hindert, die oxydierende Wirkung

[1] R. LORENZ und W. RUCKSTUHL, Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**. 1906. 71.

[2] K. MÖNKEMEYER, Diss. Göttingen 1906. 8. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXII. 1906. 8.

[3] O. MENGE, Diss. Göttingen 1911. 6. Zeitschr. f. anorg. Chem. **72**. 1911. 168.

des Luftsauerstoffes ausschaltet und bei den Systemen mit Thalliumchlorür die Sublimation einschränkt.

Diesen Anforderungen genügt die Anwendung einer mit der Rührvorrichtung rotierenden Schutzglocke L zur Erzeugung einer indifferenten Stickstoffatmosphäre im Schmelzrohr. Die Einrichtung erforderte keine Abänderung des Rührgestells, da an diesem bereits eine Gaskammer mit Düse zur Durchleitung eines inaktiven Gases zwischen dem Führungsrohr F und dem Rührer J in das Ofeninnere vorgesehen war. Nach Vorversuchen mit einer einfachen, am Rührer angekitteten Glocke aus schwerschmelzbarem Glase wurde die abgebildete Form benutzt, weil sie sich beim Impfen der Schmelzen und Auswechseln des Rührstäbchens K leicht verschieben und mittels der konischen Hohlschraubenspindel d wieder feststellen läßt. Ihre wesentlichen Teile sind: der Messingdeckel f mit der Feststelleinrichtung d, e, i und der Randleiste g mit den Klemmschrauben h_{1-3}, das mit einem aufgekitteten Messingring m versehene schwerschmelzbare Glasrohr l und die Asbestpackung E.

Die Wirkungsweise der Schutzglocke besteht darin, daß sie einen Verschluß des Schmelzgefäßes abgibt, der das automatische Rühren nicht einschränkt und im Schmelzraum eine Druckerhöhung nicht bewirkt, den aus einer Bombe entnommenen und durch eine Wasch- und Trockenvorrichtung geleiteten Stickstoff im Schmelzrohr B durch zweimalige Umkehrung der Abflußrichtung zurückhält und bei hinreichender Stickstoffzuleitung (ca. 9 Blasen pro Sek.) den Zutritt des Luftsauerstoffes zur Schmelze verhindert. Ihr Wirkungsgrad ist jedesmal bei der Besprechung der einzelnen reinen Stoffe und der Systeme hervorgehoben. In allen Schmelzen, in denen Tl Cl vorkommt, mit Ausnahme des Systems Tl Cl—$Ba Cl_2$, war die Sublimation so weit zurückgedrängt, daß sich Dämpfe nicht mehr bemerkbar machten.

Schmelzgefäße. — Bei den Versuchen im Temperaturgebiet unterhalb 800° wurden Schmelzrohre aus Jenaer schwerschmelzendem Glase von ca. 22 mm lichter Weite und 8 cm Höhe verwendet. Ihre Erweichung beginnt etwa bei 800°. Deshalb nahm ich zum Schmelzen einiger Cu Cl- und Tl Cl-haltigen Mischungen, die auf ca. 800° erhitzt werden mußten, Porzellantiegel. Natrium-, Kalium-, Strontium- und Bariumchlorid wurden im Platintiegel geschmolzen, der in einen Chamottetiegel gesetzt

war, um ihn wie die übrigen Schmelzgefäße mit Quarzsand im Ofen zu fixieren.

Temperaturmessung. — Für die Messung von Temperaturen oberhalb 600° wurde ein Platin-Platinrhodium-Thermoelement, im Intervall 0—600° ein Silber-Konstantan-Element benutzt in Verbindung mit einem Millivoltmeter von Siemens & Halske mit zwei Meßbereichen von 0—1600° und 0—600°.

Dünnschliffe und Dauerpräparate. — Aus allen Kristallisationsprodukten wurden zur Untersuchung ihrer kristallographischen und optischen Eigenschaften Dünnschliffe oder Dauerpräparate angefertigt[1]. Sie dienten auch zur Bestätigung und Aufklärung der Ergebnisse der thermischen Analyse.

I. Die Chloride von Kupfer, Thallium, Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zink, Cadmium, Zinn, Blei.

Diese Chloride wurden mit Ausnahme des Thalliumchlorürs in reinster Form von der Chemischen Fabrik C. A. F. Kahlbaum bezogen. Da $BaCl_2$ und $SrCl_2$ nicht wasserfrei waren, wurden sie durch gelindes Glühen entwässert, dann gepulvert und durch längeres Erhitzen im Trockenschrank völlig getrocknet. Die hygroskopischen Substanzen Li Cl, Cu Cl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$ und $SnCl_2$ wurden in kleinen Packungen und kleinster Korngröße bezogen, um stets trockenes Material zu haben und die Wägungen schnell ausführen zu können.

Kupferchlorür Cu Cl (Fig. 2).

Das aus wässeriger Lösung gewonnene Cu Cl besteht aus weißen, 0,05 bis 0,1 mm großen Tetraedern, die sich an der Luft durch Wasseraufnahme allmählich grün färben. Anfänglich besteht das grüne Salz jedenfalls aus einem Gemenge von Cu_2O, Cu Cl und basischen Chloriden (M. Gröger[2]), aus dem dann schließlich ein grünes Salz $3\,CuO\,.\,CuCl_2\,.\,4\,H_2O$ hervorgeht

[1] E. Korreng, Centralbl. f. Min. etc. 1913. 408.

[2] M. Gröger, Zeitschr. f. anorg. Chem. **28**. 1901. 154.

(Proust [1]). Diesem Vorgang entspricht die Umwandlung des hexakistetraedrischen Nantokits CuCl in rhombisch-bipyramidalen Atakamit $Cu(OH)Cl . Cu(OH)_2$ (Breithaupt [1]).

Im offenen Tiegel erhitzt, beginnt Kupferchlorür bereits bei ca. 350° zu sublimieren. Grün gefärbtes oder feuchtes CuCl zersetzt sich beim Schmelzen. Dabei wird unter Bildung von Kupferoxyd, Cupricuprochlorid und Kupferoxychloriden Chlor abgegeben [2]. Der Chlorgeruch macht sich beim Erhitzen schon bei 150° bemerkbar. CuO wird als schwarzer Bodensatz im Regulus angetroffen. Es besitzt demnach wohl keine Mischfähig-

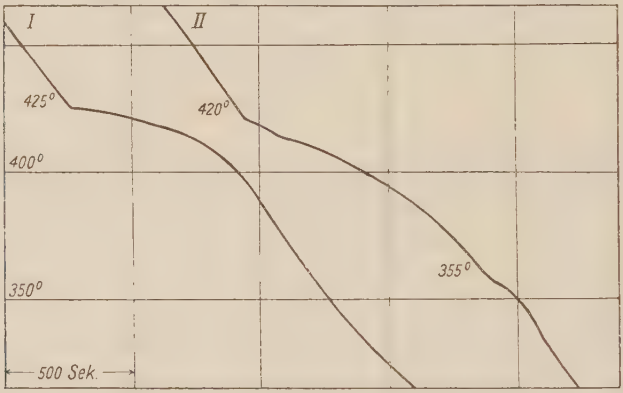


Fig. 2. Abkühlungskurven von CuCl.

keit mit CuCl. Die übrigen Zersetzungsprodukte bewirken, daß sich auf den Abkühlungskurven der Schmelzen aus dem teilweise umgewandelten CuCl im Temperaturintervall von 320—360° ein zweiter thermischer Effekt ausbildet (Fig. 2, Kurve II). In diesem Falle tritt auch stets eine Temperaturerniedrigung der primären Kristallisation ein, die bei einigen Versuchen bis 10° betrug. In den Dünnschliffen aus dem unteren Teil der Erstarrungsprodukte, die zu den Kurven mit zwei thermischen Effekten gehören, wird im gewöhnlichen Licht in Übereinstimmung damit zwischen den farblosen Kupferchlorürkristallen eine einheitliche

[1] Vergl. F. Peters in Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chemie. **5**. 1. 1908. 892.

[2] A. Mallet, Compt. rend. **66**. 1868. 349.

rotbraune bis hellgelbe Grundmasse beobachtet, die sich im polarisierten Licht im Gegensatz zum isotropen Kupferchlorür als stark doppeltbrechend erweist. Aus dem einheitlichen Gefüge und dem völligen Mangel an optischen Begrenzungslinien kann geschlossen werden, daß sie aus Mischkristallen von wechselnder Zusammensetzung aus den Komponenten Cu_2Cl_3 und Cu O Cl besteht. Unter dieser Voraussetzung würde der Kristallisationsverlauf in dem ternären System Cu Cl—Cu_2Cl_3—Cu O Cl etwa vom Typus des Systems $PbCl_2$—$PbBr_2$—PbJ_2 vor sich gehen[1]. Damit wäre auch der Eintritt der sekundären Kristallisation bei verschiedenen Temperaturen innerhalb eines Intervalls von ca. 40° erklärt.

Die aus teilweise zersetzter Substanz herrührenden und ohne Anwendung der indifferenten Atmosphäre hergestellten Reguli waren tiefbraun. Dagegen zeigten die aus frischem Kupferchlorür im elektrischen Widerstandsofen in indifferenter Stickstoffatmosphäre entstandenen Produkte nur noch eine leichte Braunfärbung. Spaltungsstücke aus ihnen waren farblos und durchsichtig. U. d. M. ließ sich im polarisierten Licht erkennen, daß die doppeltbrechenden Zersetzungsprodukte nur noch punktartig verstreut vorkamen. Das geschmolzene Kupferchlorür kristallisiert regulär. Diese Feststellung bestätigt die Angabe von O. Menge[2], daß Kupferchlorür nur in einer Modifikation, der regulären, auftritt.

K. Mönkemeyer[3] hielt Cu Cl für doppeltbrechend. Da er aus wässeriger Lösung des Chlorürs in Übereinstimmung mit B. Gossner[4] einfachbrechende Tetraeder, aus Schmelzfluß zwischen zwei Deckgläsern dagegen doppeltbrechende Präparate erhielt, nahm er an, daß Kupferchlorür dimorph sei wie Kupferbromür und Kupferjodür, obgleich er eine Umwandlungstemperatur nicht feststellen konnte. Die Ursachen, die zu dieser irrtümlichen Annahme führten, hat O. Menge[5] aufgeklärt.

Die Schmelztemperatur des reinen Kupferchlorürs

---

[1] Vergl. F. Matthes, Diss. Göttingen 1910. 40. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXI. 1910. 381.

[2] O. Menge, Zeitschr. f. anorg. Chem. **72**. 1911. 89.

[3] K. Mönkemeyer, Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXII. 1906. 42.

[4] B. Gossner, Zeitschr. f. Krist. **38**. 1904. 131.

[5] O. Menge, a. a. O. 190.

bestimmte ich aus 8 Versuchen zu 425° (Fig. 2, Kurve I). Bis jetzt wurden folgende Daten dafür mitgeteilt[1]:

434°	Th. Carnelley	1878
440	L. Graetz	1890
419	K. Mönkemeyer	1906
424	G. Herrmann	1911
418	O. Menge	1911
422	C. Sandonnini	1911
415	G. Poma u. G. Gabbi	1911
420	P. de Cesaris	1911
425	E. Korreng	1913

Den Konzentrationsberechnungen der Schmelzen der binären Systeme aus Kupferchlorür und einem Alkalichlorid wurden für Kupferchlorür die wahrscheinliche Formel[2] Cu_2Cl_2 und die gebräuchlichere Formel Cu Cl zugrunde gelegt. Die Abszissenachsen der drei Konzentrations-Temperatur-Diagramme (Fig. 7, 13, 14) sind daher zweifach geteilt.

Thalliumchlorür Tl Cl.

Als Ausgangsmaterial diente eine größere Menge Thalliumjodür, die bereits früher nach der folgenden Anweisung aus Flugstaub gewonnen worden war[3].

Gewinnung von Thalliumjodür aus Flugstaub. — Da der wässerige Auszug des Flugstaubes weder mit Salzsäure, noch mit Jodkalium oder Schwefelwasserstoff einen Niederschlag gab, so konnte angenommen werden, daß das Thallium als Thallisalz in dem Flugstaub enthalten war. Um es mit Jodkalium direkt aus dem wässerigen Auszug ausfällen zu können, war erforderlich, das Thallisalz zu Thallosalz zu reduzieren. Die Verarbeitung des Flugstaubes wurde daher wie folgt vorgenommen:

[1] Th. Carnelley, Journ. Chem. Soc. **33**. 1878. 278. — L. Graetz, Ann. Phys. Chem. **40**. 1890. 28. — K. Mönkemeyer, a. a. O. 42. — G. Herrmann, Diss. Göttingen 1911. 9. Zeitschr. f. anorg. Chem. **71**. 1911. 261. — O. Menge, a. a. O. 188. — C. Sandonnini, Rend. Acc. Linc. [5.] **20**. 1. 1911. 458. — G. Poma u. G. Gabbi, ebenda p. 466. — P. de Cesaris, ebenda p. 597.

[2] E. Beckmann u. F. Junker, Zeitschr. f. anorg. Chem. **55**. 1907. 179. — A. Werner, ebenda. **15**. 1897. 39. — E. Beckmann u. W. Gabel, ebenda. **51**. 1906. 240.

[3] Diesen Flugstaub verdankt das hiesige Mineralogisch-petrographische Institut einer Sendung des Herrn Generaldirektor Veit an Herrn Geh. Bergrat Prof. Dr. Th. Liebisch.

5 kg Flugstaub wurden in einer Schale mit 3 l heißem Wasser, dem 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure allmählich zugefügt worden waren, wiederholt ausgezogen. Die Lösung wurde filtriert und zu dem klaren Filtrat 20 ccm einer 50 % Natriumbisulfitlösung hinzugefügt, wobei sich ein Farbenumschlag in der Flüssigkeit bemerkbar machte, der wahrscheinlich auf die Reduktion der Ferri- zu Ferrosalzen zurückzuführen ist. Darauf wurde die Lösung, die nunmehr das Thallium als Thallosalz enthielt, unter Umrühren tropfenweise solange mit einer n/2 Kaliumjodidlösung versetzt, bis alles Thallium als Thalliumjodür ausgefällt war. Dieses Salz wurde dann auf einem Filter gesammelt und mit kaltem, destilliertem Wasser ausgewaschen. Zur Ausfällung des Thalliums aus einer Flüssigkeitsmenge von 3 l wurden etwa 15—20 ccm der n/2 Kaliumjodidlösung verbraucht.

Darstellung von Thallochlorid aus Thallojodid. — Thallochlorid fällt aus wässeriger Lösung von Thallosalzen auf Zusatz von Salzsäure als weißer Niederschlag. Thallojodid ist in H_2O sehr schwer löslich. Nach F. Kohlrausch[1] enthält die konzentrierte wässerige Lösung bei 18° im Liter 0,056 g TlJ. Thallonitrat dagegen gehört, wie aus der angefügten Tabelle mit Vergleichsangaben hervorgeht, zu den leichter löslichen Thalliumsalzen. Deshalb wurde das vorhandene Jodür zunächst durch Zusatz von Salpetersäure in Nitrat übergeführt.

Tab. 1. **Löslichkeit von Thallosalzen**[2].

	100 g H_2O lösen g Salz bei				
	0°	10°	20°	30°	50°
KCl	28,5	31,23	34,31	37,28	42,86
TlCl	0,17	0,24	0,34	0,46	0,80
K_2SO_4	7,35	9,22	11,11	—	16,50
Tl_2SO_4	2,70	3,70	4,87	—	9,21
KNO_3	13,27	20,89	31,59	45,85	85,57
$TlNO_3$	3,91	6,22	9,55	14,3	30,4

[1] F. Kohlrausch, Zeitschr. f. phys. Chem. **50**. 1904. 355.

[2] Zusammengestellt nach Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Phys.-Chem. Tab. 1905. Tab. 176.

Auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure verwandelt sich Tl J schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausstoßung von violetten Joddämpfen in $Tl NO_3$. Aus der kalten, an Nitrat gesättigten wässerigen Lösung wurde das noch vorhandene elementare Jod durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff und Kochen entfernt. Um nicht gelbes Thallichlorid und intermediäre Chloride zu erhalten, wurde die Lösung vor der Fällung mit Salzsäure mit wässeriger schwefliger Säure versetzt.

Der Niederschlag von Tl Cl ist rein weiß. Er ballt sich nicht wie Ag Cl zusammen und zeigt im Widerspruch zu einer Angabe von W. Hebberling[1] auch nicht die große Lichtempfindlichkeit dieses Chlorides. Damit bestätigt sich eine Beobachtung von R. J. Meyer[2], der gleichfalls eine Lichtempfindlichkeit am reinen Thalliumchlorür nicht feststellen konnte.

Nach dem Erkalten wurde die überstehende Flüssigkeit in einer Nutsche abgesaugt und der Niederschlag mehrere Male mit schwach salzsaurem Wasser und zuletzt mit absolutem Alkohol ausgewaschen. Dabei fiel noch eine geringe Menge Tl Cl aus, weil dieses Salz in Alkohol unlöslich ist[3]. Die vollständige Entwässerung erfolgte im Trockenschrank bei 105°.

U. d. M. ist zu erkennen, daß das so gewonnene Thalliumchlorür aus regulären Kristallen besteht. Die zuerst aus der heißen Lösung ausgeschiedenen Kriställchen zeigen neben {100} noch {111}, {100} und {100}, {110}. Ihre Größe schwankt zwischen 0,01—0,1 mm. Bei fortschreitender Abkühlung bilden sich häufig Wachstumsformen nach dem Oktaeder. Zuletzt entstanden bis 5 mm lange dendritische Kristallskelette. Aus warmer konzentrierter Kalilauge oder aus Natriumsulfatlösung erhielt B. Gossner[4] Hexaeder mit deutlicher Spaltbarkeit nach {100}.

Wird Tl Cl im offenen Gefäße erhitzt, so beginnt es bereits bei etwa 320° zu sublimieren. Im geschmolzenen Zustande bildet es eine leicht bewegliche gelbe Flüssigkeit. Nach dem Kristallisieren wird es wieder farblos. Der fettglänzende Regulus besitzt eine große Festigkeit und läßt sich seiner Geschmeidigkeit wegen eher zerschneiden als zerschlagen. Bruchstücke daraus sind glas-

[1] W. Hebberling, Lieb. Ann. d. Chem. **134**. 1865. 15.
[2] R. J. Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **24**. 1900. 321.
[3] Lamy, Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. **4**. 1. 1908. 425.
[4] B. Gossner, Zeitschr. f. Krist. **38**. 1904. 131.

klar und zeigen muscheligen Bruch. Dünnere Stücke haben biegsame Kanten.

Die Schmelztemperatur fand ich bei 435°. Die Abkühlungskurve deutet im Untersuchungsintervall (450—100°) nicht auf eine dimorphe Umwandlung hin, wie sie bei Thalliumjodür von W. Hebberling[1], Th. Knösel[2], C. van Eyck[3], B. Gossner[4] und K. Mönkemeyer[5] festgestellt wurde. Bisher sind folgende Werte für die Schmelztemperatur angegeben[6]:

434°	Th. Carnelley	1876
427	Th. Carnelley	1878
427	Th. Carnelley and Carleton-Williams	1879
427	W. Hampe	1887
426	K. Mönkemeyer	1906
429	C. Sandonnini	1911
435	E. Korreng	1913

Lithiumchlorid Li Cl.

Das wasserfreie Salz schmilzt bei 609°. Da das zur Bestimmung der Schmelztemperatur benutzte Material seiner hellgrauen Farbe wegen nicht von äußerster Reinheit gewesen sein kann, ist anzunehmen, daß die wahre Schmelztemperatur noch etwas höher liegt. Die Graufärbung rührt wahrscheinlich von einem geringen Gehalt an Li_2Cl her[7].

Bisher wurden folgende Werte für die Schmelztemperatur[8] ermittelt:

[1] W. Hebberling, Ann. d. Chem. u. Pharm. **134**. 1865. 18.

[2] Th. Knösel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **7**. 1874. 896.

[3] C. van Eyck, Akad. van Wetensch. Amsterdam. Verslag Wis. Natuurk. Afd. **9**. 1900. 46.

[4] B. Gossner, Zeitschr. f. Krist. **38**. 1904. 130.

[5] K. Mönkemeyer, a. a. O. 36.

[6] Th. Carnelley, Journ. Chem. Soc. **29**. 1876. 496; **33**. 1878. 277. — Th. Carnelley and Carleton-Williams, ebenda. **35**. 1879. 563. — W. Hampe. Chem. Zeitg. **11**. 1887. 1109. — K. Mönkemeyer a. a. O. 36. — C. Sandonnini, a. a. O. 458.

[7] A. Guntz, Compt. rend. **126**. 1898. 1868.

[8] Th. Carnelley, Journ. Chem. Soc. **29**. 1876. 497; **33**. 1878. 278. — H. Moissan, Bull. soc. chim. [3.] **5**. 1891. 882. — W. Ramsay and N. Eumorfopoulos, Phil. Mag. [5.] **41**. 1896. 364. — A. Guntz, Compt. rend. **117**. 1893. 732. — K. Hüttner u. G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **43**. 1905. 224. — S. Zemczuznyj u. F. Rambach, ebenda. **65**. 1910. 405. — C. Sandonnini, Rend. Acc. Linc. [5.] **20**. 1. 1911. 759.

602, 598°	Th. Carnelley	1876, 1878
598	H. Moissan	1891
491	W. Ramsay and N. Eumorfopoulos	1896
600	A. Guntz	1898
605—607	K. Hüttner u. G. Tammann	1905
614	S. Zemczuznyj u. F. Rambach	1910
602	C. Sandonnini	1911
609	E. Korreng	1913

Die Abkühlungskurve des geschmolzenen Salzes zeigt nur einen einzigen, wohlausgebildeten thermischen Effekt. Der schmutzigweiße, zerfließliche Regulus wird von zahlreichen Spaltrissen durchzogen und läßt bei der Zertrümmerung, wie bereits B. Gossner[1] erwähnt, hexaedrische Aggregate erkennen, die sich u. d. M. als optisch isotrop erweisen. Das Versuchsmaterial reagierte schon vor dem Schmelzen schwach alkalisch. Die Basizität des Salzes schien nach dem Schmelzen in indifferenter Stickstoffatmosphäre nicht zugenommen zu haben.

Natriumchlorid NaCl und Kaliumchlorid KCl.

Für die Schmelztemperaturen fand ich:

NaCl	800°,
KCl	775°.

An beiden Stoffen sind schon sehr häufig Schmelztemperaturbestimmungen vorgenommen worden.

Schmelztemperatur von Natriumchlorid[2].

960°	F. Braun	1875
776, 772	Th. Carnelley	1876, 1878
772	H. Moissan	1891
815,4	V. Meyer, Riddle u. Lamb.	1894
778, 780	H. Le Chatelier	1894
811, 814,5	J. Mc Crae	1895
792	W. Ramsay and N. Eumorfopoulos	1896
820	O. Ruff u. W. Plato	1903

[1] B. Gossner in P. Groth, Chem. Krist. I. 1906. 175.

[2] F. Braun, Pogg. Ann. **154**. 1875. 190. — Th. Carnelley, Journ. Chem. Soc. **29**. 1876. 498; **33**. 1878. 280. — H. Moissan, Bull. soc. chim. [3.] **5**. 1891. 882. — V. Meyer, Riddle u. Lamb, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**. 1894. 3140. — H. Le Chatelier, Compt. rend. **118**. 1894. 352, 711. — J. Mc Crae, Ann. Phys. u. Chem. [3.] **55**. 1895. 97. — W. Ramsay and N. Eumorfopoulos, Phil. Mag. [5.] **41**. 1896. 364. — O. Ruff u. W. Plato, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**. 1903. 2363. — K. Hüttner u. G. Tammann,

810°	K. Hüttner u. G. Tammann	1905
805	K. Arndt	1906
804,3, 804,1	W. Plato	1906, 1907
819	N. Kurnakow u. S. Zemczuznyj	1907
819	S. Zemczuznyj u. F. Rambach	1910
797	A. Wolters	1910
803, 808	O. Menge	1911
806	C. Sandonnini	1911
796	P. de Cesaris	1911
798	H. Brand	1911
801 ± 1	W. P. White	1911
802	O. Sackur	1912
798	H. Gemsky	1913
800	E. Korreng	1913

Schmelztemperatur von Kaliumchlorid[1].

730°	F. Braun	1875
738, 734	Th. Carnelley	1876, 1878
738	H. Moissan	1891
800	V. Meyer, Riddle u. Lamb	1894
740	H. Le Chatelier	1894
762	W. Ramsay and N. Eumorfopoulos	1896
803,9	J. Mc Crae	1895
740	A. Guntz	1898
790	O. Ruff u. W. Plato	1903
778	K. Hüttner u. G. Tammann	1905
775	K. Arndt	1906

Zeitschr. f. anorg. Chem. **43**. 1905. 224. — K. Arndt, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**. 1906. 342. — W. Plato, Zeitschr. f. phys. Chem. **55**. 1906. 737; **58**. 1907. 364. — N. Kurnakow u. S. Zemczuznyj, Zeitschr. f. anorg. Chem. **52**. 1907. 191. — S. Zemczuznyj u. F. Rambach, ebenda. **65**. 1910. 409. — A. Wolters, Diss. Göttingen 1909. 2. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXX. 1910. 56. — O. Menge, Zeitschr. f. anorg. Chem. **72**. 1911. 177. — C. Sandonnini, Rend. Acc. Linc. [5.] **20**. 1. 1911. 458. — P. de Cesaris, ebenda. 598. — H. Brand, Diss. Berlin 1911. 2. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXII. 1911. 628. — W. P. White, Zeitschr. f. anorg. Chem. **69**. 1911. 327. — O. Sackur, Zeitschr. f. phys. Chem. **78**. 1912. 551. — H. Gemsky, Diss. Berlin 1913. 5. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVI. 1913. 517.

[1] F. Braun, Pogg. Ann. **154**. 1875. 190. — Th. Carnelley, Journ. Chem. Soc. **29**. 1876. 498. — H. Moissan, Bull. Soc. chim. [3.] **5**. 1891. 882. — V. Meyer, Riddle u. Lamb, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**. 1893. 3129. — H. Le Chatelier, Compt. rend. **118**. 1894. 352. — W. Ramsay und N. Eumorfopoulos, Phil. Mag. [5.] **41**. 1896. 365. — J. Mc Crae, Ann. Phys. u. Chem. [3.] **55**. 1895. 97. — A. Guntz, Zeitschr. f. angew. Chem. 1898. 158. — O. Ruff u. W. Plato, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**. 1903. 2363. — K. Hüttner u. G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **43**. 1905. 224. — K. Arndt, Zeitschr. f.

771°	R. Lorenz u. W. Ruckstuhl	1906
772, 772,3	W. Plato	1906, 1907
790	N. Kurnakow u. S. Zemczuznyj	1907
790	S. Zemczuznyj	1908
790	S. Zemczuznyj u. F. Rambach	1910
776	O. Menge	1911
774	H. Brand	1911
776	C. Sandonnini	1911
759	G. Poma u. G. Gabbi	1911
774	P. de Cesaris	1911
774	M. Amadori u. G. Pampanini	1911
772	O. Sackur	1912
775	H. Gemsky	1913
775	E. Korreng	1913

Magnesiumchlorid $MgCl_2$ (Fig. 3).

Magnesiumchlorid ist an der Luft zerfließlich. Im feuchten Zustande gibt es beim Erhitzen Chlor und Salzsäure ab unter Bildung von MgO und Oxychloriden. Bei 300° wird der Chlorgeruch merkbar; bei 500°, d. h. schon 218° unterhalb der Schmelztemperatur, entweichen aus dem ungeschützten Schmelzgefäße Dämpfe von $MgCl_2$. 6,64 g des Chlorides erlitten durch einmaliges Erhitzen auf 800° in einem lose mit einem Asbestdeckel verschlossenen Rohre einen Gewichtsverlust von 23,3 %. Der gewichtsanalytisch ermittelte Chlorverlust des Restes betrug 20,4 %. Durch Anwendung der Schutzglocke (p. 53) wurde der Gewichtsverlust auf 17,69 %, die Chlorabgabe auf 10,5 % herabgesetzt. In binären Mischungen mit TlCl traten infolge von Oxydation störende Konzentrationsänderungen nicht auf.

$MgCl_2$ kristallisiert bei 718°. Die Haltezeit setzt auf der Abkühlungskurve undeutlich ein (Fig. 3, I). Auch durch rechtzeitiges Impfen gewann der thermische Effekt nicht größere Schärfe.

Elektrochem. **12**. 1906. 342. — R. Lorenz u. W. Ruckstuhl, Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**. 1906. 72. — W. Plato, Zeitschr. f. phys. Chem. **55**. 1906. 737; **58**. 1907. 364. — N. Kurnakow u. S. Zemczuznyj, Zeitschr. f. anorg. Chem. **52**. 1907. 191. — S. Zemczuznyj, ebenda. **57**. 1908. 269. — S. Zemczuznyj u. F. Rambach, ebenda. **65**. 1910. 405. — O. Menge, Zeitschr. f. anorg. Chem. **72**. 1911. 171. — H. Brand, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXII. 1911. 628. — C. Sandonnini, Rend. Acc. Linc. [5.] **20**. 1. 1911. 458. — G. Poma u. G. Gabbi, ebenda. 466. — P. de Cesaris, ebenda. 598. — M. Amadori u. G. Pampanini, ebenda [5.] **20**. 2. 1911. 572. — O. Sackur, Zeitschr. f. phys. Chem. **78**. 1912. 551. — H. Gemsky, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVI. 1913. 517.

Dagegen tritt hier die Schmelztemperatur von 718° nach der Erwärmungskurve sicherer auf (Fig. 3, II).

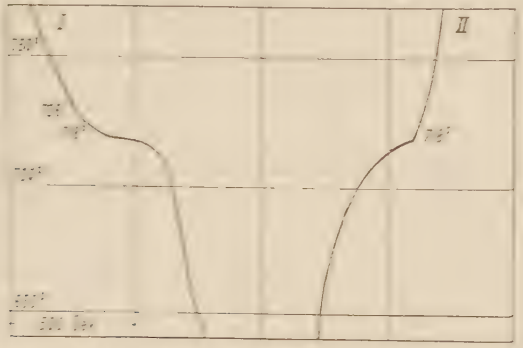


Fig. 3. $MgCl_2$. I Abkühlungskurve, II Erwärmungskurve.

Über die Schmelztemperatur des wasserfreien Magnesiumchlorids sind nur die folgenden Angaben bekannt geworden[1]:

706° . . . Th. Carnelley 1878
711° . . . O. Menge 1911

Das Präparat ist rein weiß und aus dünnen, glänzenden, durchsichtigen Tafeln zusammengesetzt. Auf Spaltungsblättchen aus diesen Tafeln sieht man Spaltrisse, die unter dem Winkel von 120° aufeinandertreffen. Im Alkoholbade entstehen dreieckige Ätzfiguren mit konvexen Begrenzungslinien. Die Verbindungsgeraden der Ecken sind den Gegenseiten des Sechsecks parallel, sie aus zusammengehörigen Spaltrissen ergänzt werden kann. Im konvergenten polarisierten Licht zeigen die Spaltblättchen die Interferenzfigur einachsiger Kristalle mit negativem Charakter der Doppelbrechung. Magnesiumchlorid kristallisiert danach hexagonal[2], wahrscheinlich holoedrisch, nach der Basis tafelig ausgebildet.

Calciumchlorid $CaCl_2$.

Das Calciumchlorid ist sehr hygroskopisch und zerfällt beim Schmelzen in Gegenwart von Wasserdampf eine Spaltung und Oxydation, im Grenzfalle nach der Gleichung

$$CaCl_2 + H_2O = CaO + 2HCl$$

[1] Th. Carnelley, a. a. O. **33**. 1878. 279. — O. Menge, a. a. O. 166.
[2] Vergl. A. Des Cloizeaux, Ann. d. Min. [5.] **11**. 1857. 306.

Diese Zersetzung ist die Ursache der alkalischen Reaktion des geschmolzenen Salzes [1]. Da geschmolzenes Calciumchlorid Calciumoxyd löst [2], so führt die Verwendung feuchten Ausgangsmaterials ebenso wie die Einwirkung wasserdampfhaltiger Rauchgase beim Schmelzen im Flammenofen zu störenden Konzentrationsänderungen.

Durch die Anwendung der elektrischen Heizung und einer indifferenten Atmosphäre wurde der Einfluß des Wasserdampfes so weit eliminiert, daß bei der Untersuchung des Systems $Tl\,Cl - Ca\,Cl_2$ merkliche Konzentrationsverschiebungen nicht festgestellt werden konnten.

Die Schmelztemperatur des wasserfreien $Ca\,Cl_2$ ermittelte ich bei 782°. Dieser Wert befindet sich in guter Übereinstimmung mit einer Angabe von O. Ruff und W. Plato [3], die ihn bei 780° fanden.

Für ältere Angaben, die zwischen $719 \pm 0{,}8°$ und 806,4° schwanken, sei auf die Zusammenstellung von F. Ephraim [4] verwiesen. Neuere Werte sind [5]:

773,9°	W. Plato	1907
777	O. Menge	1911
772	C. Sandonnini	1911
765	O. Sackur	1912
782	E. Korreng	1913

Nach J. Dumas [6] kristallisiert das durch Erhitzen der Hydrate dargestellte $Ca\,Cl_2$ aus der Schmelze in großen, durchscheinenden Blättern wie $Mg\,Cl_2$. Aus dem zu den vorliegenden Untersuchungen verwendeten Material entstanden farblose Kristallisationsprodukte, die beim Zertrümmern durchsichtige, prismatische Spaltungsstücke mit schrägen Endflächen lieferten. A. Scacchi [7]

[1] E. Kraus, Pogg. Ann. **43**. 1838. 138. — Kunheim in Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. **2**. 2. 1909. 254. — J. Pelouze, Compt. rend. **52**. 1861. 1267.

[2] L. Smith, Lieb. Ann. d. Chem. **159**. 1871. 84. — K. Arndt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **40**. 1907. 427.

[3] O. Ruff u. W. Plato, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**. 1903. 2363.

[4] F. Ephraim, Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. **2**. 2. 1909. 254.

[5] W. Plato, Zeitschr. f. phys. Chem. **58**. 1907. 362. — O. Menge, a. a. O. 167. — C. Sandonnini, a. a. O. [5.] **20**. 2. 1911. 496. — O. Sackur, Zeitschr. f. phys. Chem. **78**. 1912. 551.

[6] J. Dumas, Ann. Chim. Phys. [3.] **55**. 1859. 192.

[7] A. Scacchi, Soc. R. Nap. Rend. Acc. scienc. fis. math. 1872. 210.

fand Calciumchlorid (Chlorocalcit) in regulären Kristallen (Mischkristallen) isomorph mit Manganchlorür (Scacchit) und Kaliumchlorid gemischt in den Laven des Vesuvs. O. Menge[1] hebt als erster hervor, daß das aus Schmelzfluß kristallisierte $CaCl_2$ optisch anisotrop ist. Um eine Beziehung zwischen seiner Beobachtung und der Angabe von A. Scacchi herzustellen, sprach er die Vermutung aus, daß $CaCl_2$ dimorph sei.

Auf Grund meiner Abkühlungskurven und kristallographischen Untersuchungen kann indessen im Untersuchungsintervall 782° bis 15° nicht auf Dimorphismus geschlossen werden. Die Kurven weisen nur einen einzigen thermischen Effekt auf. Die Angabe, daß $CaCl_2$ optisch anisotrop ist und daß die Felder eines Schliffes aus einer Prismenzone zu den Spaltrissen gerade auslöschen, bestätigen sich. Alle anderen Schnitte löschen zu den Spalten schief aus. Im konvergenten Licht wird nur das Interferenzbild eines optisch zweiachsigen Kristalls sichtbar. Calciumchlorid kristallisiert demnach monoklin. Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv. Einzelne Spaltungsstücke zeigen in Schnitten aus der Prismenzone eine feine Zwillingsstreifung, die wahrscheinlich parallel der Basis verläuft.

Strontiumchlorid $SrCl_2$ (Fig. 4).

Über die kristallographischen und optischen Eigenschaften des pyrogen erzeugten Strontiumchlorids liegen, soweit mir bekannt ist, Literaturangaben nicht vor.

$SrCl_2$ kristallisiert nach meiner Beobachtung aus Schmelzfluß regulär. Als primäre Ausscheidung aus binären Mischungen mit Tl Cl tritt es in regulären Wachstumsformen auf (Taf. I Fig. 6). Die einzelnen Kristalle zeigen aber ebenso wie Tl Cl nur abgerundete Formen.

Die Schmelztemperatur bestimmte ich zu 872°. Bisher dafür mitgeteilte Werte sind[2]:

---

[1] O. Menge, a. a. O. 169.

[2] F. Braun, Pogg. Ann. **154**. 1875. 190. — Th. Carnelley, Journ. Chem. Soc. **29**. 1876. 498; **33**. 1878. 280. — H. Le Chatelier, Bull. soc. chim. [2.] **47**. 1887. 300. — H. Moissan, ebenda. [3.] **5**. 1891. 882. — V. Meyer, Riddle u. Lamb, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**. 1894. 3140. — J. Mc Crae, Wied. Ann. **55**. 1895. 97. — W. Ramsay and N. Eumorfopoulos, Phil. Mag. [5.] **41**. 1896. 365. — K. Arndt, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**. 1906. 342. — W. Plato,

910°	F. Braun	1875
829, 825	Th. Carnelley	1876, 1878
840	H. Le Chatelier	1887
825	H. Moissan	1891
832	V. Meyer, Riddle u. Lamb	1894
853,75	J. Mc Crae	1895
796	W. Ramsay and N. Eumorfopoulos	1896
873	K. Arndt	1906
872,3 871	W. Plato	1906, 1907
872	C. Sandonnini	1911
873	O. Sackur	1912
872	E. Korreng	1913

Wie $MgCl_2$ und $CaCl_2$ reagiert auch $SrCl_2$ nach dem Schmelzen alkalisch; doch wird es in viel geringerem Maße hydrolysiert. Beim Schmelzen im offenen Pt-Tiegel und im Flammenofen wird es hellbraun. Die Farbenänderung ist wahrscheinlich auf die Bildung von Strontiumsubchlorid zurückzuführen. Durch einen im Schmelzrohr und in indifferenter Stickstoffatmosphäre ausgeführten Versuch wurde dagegen ein farbloses Kristallisationsprodukt von feinkristallinischem Gefüge erhalten.

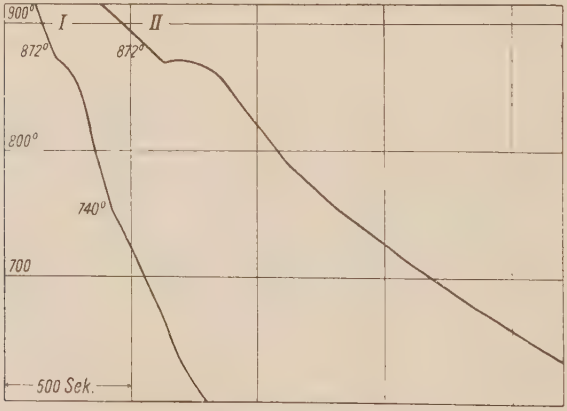


Fig. 4. $SrCl_2$, Abkühlungskurven.

Die Abkühlungskurve des reinen Strontiumchlorids (Fig. 4) zeigt bei ca. 740° einen zweiten, sehr schwachen, aber regelmäßig

Zeitschr. f. phys. Chem. **55**. 1906. 737; **58**. 1907. 355. — C. Sandonnini, Rend. Acc. Linc. [5.] **20**. 2. 1911. 496. — O. Sackur, Zeitschr. f. phys. Chem. **78**. 1912. 551.

wiederkehrenden thermischen Effekt. Da Strontiumchlorid im untersuchten Temperaturintervall von 782 bis 15° polymorphe Umwandlungen nicht erleidet, beim Schmelzen aber eine geringe hydrolytische Dissoziation erfährt, so kann diese zweite Kristallisation wohl nur dem Einfluß der Zersetzungsprodukte zugeschrieben werden.

Die Beobachtung einer kristallisierenden dünnen Schicht des Chlorides durch ein Mikroskop während des Durchganges der Temperatur durch das fragliche Gebiet gab keine näheren Aufschlüsse.

Bariumchlorid $BaCl_2$.

Bariumchlorid kristallisiert bei 962° und erleidet bei 925° eine umkehrbare Umwandlung[1]

$$\alpha \text{ monoklin} \underset{}{\overset{925°}{\rightleftarrows}} \beta \text{ regulär.}$$

Bisher wurden folgende Schmelz- und Umwandlungstemperaturen gefunden[2]:

Sm.	Uw.		
847°	—	H. Le Chatelier	1887
912	—		
921,8	—	V. Meyer, Riddle u. Lamb	1894
915.6	941.4°	J. Mc Crae	1895
844	—	W. Ramsay and N. Eumorfopoulos	1896
960	—	O. Ruff u. W. Plato	1903
950	—	K. Arndt	1906
958,9	924,5	W. Plato	1907
968	—	A. Woloskow	1911
960	923	C. Sandonnini	1911
960	—	O. Sackur	1912
955	930	H. Gemsky	1913
962	925	E. Korreng	1913

[1] W. Plato, Zeitschr. f. phys. Chem. **58**. 1907. 359. — H. Gemsky, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVI. 1913. 518. — Vergl. R. Ruer, Metallographie 1907. 11. Bez. d. Modifikationen.

[2] H. Le Chatelier, Bull. soc. chim. [2.] **47**. 1887. 301; Compt. rend. **118**. 1894. 711. — V. Meyer, Riddle u. Lamb, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**. 1894. 3140. — J. Mc Crae, Wied. Ann. **55**. 1895. 97. — W. Ramsay and N. Eumorfopoulos, Phil. Mag. [5.] **41**. 1896. 365. — O. Ruff u. W. Plato, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**. 1903. 2357. — K. Arndt, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**. 1906. 342. — W. Plato, Zeitschr. f. phys. Chem. **58**. 1907. 350. — A. Woloskow, Ann. Inst. Polytech. Petersburg. **15**. 1911. 438. — C. Sandonnini, a. a. O. 496. — O. Sackur, Zeitschr. f. phys. Chem. **78**. 1912. 551. — H. Gemsky, a. a. O. 517.

Da die Schmelztemperatur ca. 150° höher liegt als die Erweichungstemperatur der Schmelzrohre, fand ihre Bestimmung im Platintiegel statt.

Die äußeren Teile der Kristallisationsprodukte waren durchscheinend und infolge einer geringen Zersetzung grau gefärbt. Das Innere war dagegen von weißem, zu porösen Aggregaten kristallisiertem $BaCl_2$ erfüllt. Diese lockere Struktur ist wohl auf eine Volumenänderung während der Umwandlung zurückzuführen. An der Luft trübt sich Bariumchlorid nach längerer Zeit durch Wasseraufnahme; es bildet sich das Dihydrat $BaCl_2 . 2H_2O$, wie v. Blücher[1] nachgewiesen hat.

Die wässerige Lösung des im Gasofen geschmolzenen Bariumchlorids war schwach alkalisch. Nach F. Haber u. St. Tolloczko[2] reagiert das geschmolzene Chlorid mit den Rauchgasen z. T. nach der Gleichung

$$BaCl_2 + CO_2 + O = BaCO_3 + Cl_2.$$

1,6251 g eines gepulverten, von mir analysierten Kristallisationsproduktes, das dreimal auf ca. 1000° erhitzt worden war, hinterließen bei der Lösung in Wasser 0,0055 g $BaCO_3$. Mithin hatte sich die Schmelze nur zu 0,36% zersetzt. Eine Schmelztemperaturerniedrigung war hierdurch nicht verursacht worden[3]. 3,4732 g Bariumchlorid, das unter sonst gleichen Bedingungen im Porzellantiegel im elektrischen Ofen geschmolzen worden war, hatten sich in noch geringerem Maße zersetzt, nämlich nur zu 0,16%.

Zinkchlorid $ZnCl_2$ (Fig. 5).

Zinkchlorid kristallisiert aus dem Schmelzfluß je nach den Versuchsbedingungen bei verschiedenen Temperaturen. Aus acht Versuchen ergab sich als bester Wert die Schmelztemperatur 275°.

Bisher wurden angegeben[4]:

---

[1] v. Blücher, Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. **2**. 2. 1909. 61.

[2] F. Haber u. St. Tolloczko, Zeitschr. f. anorg. Chem. **41**. 1904. 421.

[3] Vergl. H. Gemsky, a. a. O. 520.

[4] F. Braun, Pogg. Ann. **154**. 1875. 190. — L. Graetz, Wied. Ann. **40**. 1890. 18. — R. Lorenz, Zeitschr. f. anorg. Chem. **10**. 1895. 82. — H. S. Schultze, ebenda. **20**. 1899. 338. — S. Grünauer, ebenda. **39**. 1904. 402. — F. Mylius u. R. Dietz, ebenda. **44**. 1905. 210. — G. Herrmann, a. a. O. 19. — O. Menge, a. a. O. 192 u. 210.

262°	F. Braun	1875
262	L. Graetz	1890
250	R. Lorenz	1895
290—297	H. S. Schultze	1899[1]
290—340	S. Grünauer	1904[2]
262	F. Mylius u. R. Dietz	1905
261,5	G. Herrmann	1911
271, 274	O. Menge	1911
275	E. Korreng	1913

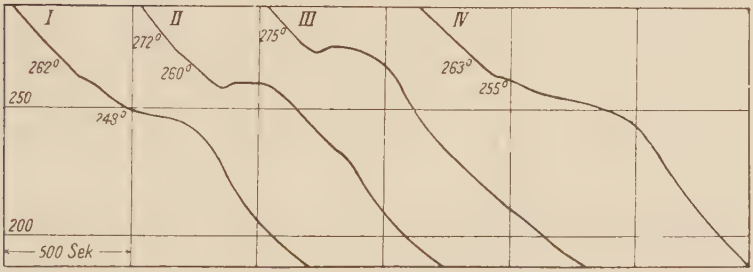


Fig. 5. $ZnCl_2$, Abkühlungskurven.

Die Abhängigkeit der Gestalt der Abkühlungskurven von den Versuchsbedingungen ist aus Fig. 5 ersichtlich. Kurve I wurde nach kurzer Erhitzung auf 350° unter langsamem Rühren aufgenommen. Die Kristallisation beginnt bei 262°. Bei 248° bildet sich eine undeutliche Haltezeit aus. Die Kristallisation erfolgt in einem Intervall von annähernd 32°. — Kurve II wurde unter energischem Rühren registriert. Der Beginn der Kristallisation wird durch einen Knick bei 272°, 10° höher als bei der vorigen Kurve, angedeutet. Vor dem Übergang in eine wohlausgeprägte Haltezeit bei 260° findet eine Unterkühlung von 3—4° statt. — Der Knick bei 272° in Kurve II ließ vermuten, daß durch schnelles Rühren und rechtzeitiges Impfen der Kristallisationsbeginn bei einer noch höheren Temperatur hervorgerufen werden könne. Ein Impfversuch mit trockenem Seesand bewirkte, daß bei Kurve III die Haltezeit nach einer Unterkühlung von 3 —4° schon bei 275° einsetzte. — IV rührt

[1] Elektrolytisch gereinigtes Salz.
[2] Völlig entwässertes reines $ZnCl_2$.

von einem Versuche her, der dem Verfahren von O. Menge[1] zur Bestimmung der Schmelztemperatur des Zinkchlorides nachgebildet war. Die Expositionstemperatur betrug ca. 550°, die Erhitzungsdauer $\frac{3}{4}$ Stunden. Die Kurve stimmt weitgehend überein mit I.

Das eigentümliche Verhalten des Zinkchlorids, bei verschiedenen Temperaturen innerhalb eines Intervalls von ca. 30° zu kristallisieren, beruht darauf, daß selbst das geschmolzene Salz noch erhebliche Mengen Wasser festhält[2]. Vor dem Kristallisieren wird die bei höheren Temperaturen dünnflüssige Schmelze ölig zähe. Bei der Entnahme einer Probe zur Anfertigung von Präparaten ließen sich die dem Glasstabe anhaftenden Teile zu Fäden ausziehen, die nur teilweise entglasten. Während der Kristallisation waren durch die Wände des herausgenommenen Schmelzrohres hindurch spärlich entstehende und langsam wachsende Sphärokristalle zu beobachten. Diesen Kristallisationsvorgang beobachtete ich auch durch ein Erhitzungsmikroskop. Es zeigte sich dabei, daß nur ein Teil des Salzes in Sphärokristallen ausfällt, während der Rest der Schmelze amorph erstarrt (Taf. II, 1).

In dünnen Kristallschichten zwischen Deckgläsern liegen an dem unmittelbar der Einwirkung der feuchten atmosphärischen Luft ausgesetzten Rande bis 2 mm große Sphärokristalle. Die Mitte wird von amorphem $ZnCl_2$ eingenommen, in dem gesondert Sphärokristalle von 0,1 bis 0,8 mm Größe liegen. Sie haben einen Kern, der höhere Interferenzfarben zeigt als ihre randlichen Faseraggregate. Er besteht wahrscheinlich nicht aus $ZnCl_2$. Denn selbst in Schmelzen, die auf 500° erwärmt wurden, ließen sich noch zahlreiche, stark doppeltbrechende Kriställchen beobachten, die für die Sphärokristallbildung als Keime wirken. O. Lehmann[3] glaubt einen gesetzmäßigen Bau der Kerne erkannt zu haben. Diese Beobachtung kann ich jedoch nicht bestätigen (Taf. II, 1). Daß andere Körper als Keime dienen können, beweist der Impfversuch mit Seesand. Auch die von O. Lehmann abgebildete schematische Form des $ZnCl_2$-Sphärokristalls war nicht in meinen Präparaten zu sehen.

---

[1] O. Menge a. a. O. 192.

[2] R. Lorenz, Zeitschr. f. anorg. Chem. **10**. 1895. 85.

[3] O. Lehmann, Zeitschr. f. Krist. **1**. 1877. 128, 483.

Cadmiumchlorid $CdCl_2$.

Cadmiumchlorid kristallisiert bei 578° ohne Neigung zur Unterkühlung aus dem Schmelzfluß wie Magnesiumchlorid in durchsichtigen Aggregaten aus großen, optisch einachsigen Tafeln mit negativem Charakter der Doppelbrechung.

Als Schmelztemperaturen wurden bis jetzt mitgeteilt[1]:

541°	Th. Carnelley	1878
538	L. Graetz	1890
566—570	O. H. Weber	1899
590	O. Ruff u. W. Plato	1903
563	R. Nacken	1907
560	R. Lorenz u. M. G. Fox	1908
568	G. Herrmann	1911
563	O. Menge	1911
568	C. Sandonnini u. G. Scarpa	1911
562	H. Brand	1911
578	E. Korreng	1913

In Übereinstimmung mit einer Angabe von O. Menge[2] ließen sich auf den Spaltblättchen durch Befeuchten mit Wasser dreiseitige Ätzhügel erzeugen. Dagegen konnte ich die einem Rhomboeder angehörende unvollkommene Spaltbarkeit, zu der die Ätzhügel seitenparallel liegen sollen, nicht beobachten. Beim Ätzen mit Alkohol entstanden auf der Basis regelmäßige sechsseitige Eindrücke. Es ist nicht zu entscheiden, ob Cadmiumchlorid hexagonal oder trigonal kristallisiert.

Beim Liegen an der Luft trüben sich die anfänglich klaren Kristallblätter durch Wasseraufnahme und zerfallen schließlich in ein weißes Pulver.

Zinnchlorür $SnCl_2$ (Fig. 6).

Aus sechs Versuchen ermittelte ich durch Aufnahme von Abkühlungskurven 241° als besten Wert für die Schmelztemperatur des reinen Zinnchlorürs. Nach meinen Erwärmungskurven liegt sie bei 256°.

[1] Th. Carnelley, Journ. Chem. Soc. **33**. 1878. 278. — L. Graetz, Ann. Phys. **40**. 1890. 24. — O. H. Weber, Zeitschr. f. anorg. Chem. **21**. 1899. 344. — O. Ruff u. W. Plato, a. a. O. 2363. — R. Nacken, Centralbl. f. Min. etc. **10**. 1907. 301. — R. Lorenz u. M. G. Fox, Zeitschr. f. phys. Chem. **63**. 1908. 117. — G. Herrmann, a. a. O. 289. — O. Menge, a. a. O. 196. — C. Sandonnini u. G. Scarpa, a. a. O. 62. — H. Brand, a. a. O. 628.

[2] O. Menge, a. a. O. 196.

In der Literatur finden sich die Angaben[1]:

250°	Marx	
250	L. Graetz	1890
247,2	G. Herrmann	1911
245	O. Menge	1911
250	C. Sandonnini u. G. Scarpa	1911
240	G. Rack	1913

Fig. 6. $SnCl_2$, I, II Abkühlungskurven, III Erwärmungskurve.

Bevor beim Abkühlen des bei 300° noch leichtflüssigen Zinnchlorürs die Schmelztemperatur erreicht wird, nimmt die Viskosität der Schmelze bis zu leimartiger Konsistenz allmählich zu, wie dies auch beim geschmolzenen $ZnCl_2$ gesehen wurde. Deshalb erfolgt die Ausscheidung des kristallisierten Zinnchlorürs bei verschiedenen Temperaturen innerhalb eines Intervalls von etwa 22°. Der thermische Effekt der Abkühlungskurven beginnt unscharf (Fig. 6, I). Wird während der Abkühlung stark gerührt, so erfolgt die Kristallisation bei höherer Temperatur; auch die Haltezeit bildet sich dann besser aus (Fig. 6, II).

Die Ursache für diese Übersättigungserscheinung liegt wahrscheinlich darin, daß $SnCl_2$ wie $ZnCl_2$ noch im geschmolzenen Zustande Wasser festhält. Dafür spricht nicht allein die übereinstimmende Form der Abkühlungskurven beider Chloride, sondern auch die Beobachtung, daß bei Schmelzversuchen zwischen Deckgläsern sofort nach der Verflüssigung zahlreiche Blasenräume entstehen.

[1] Marx, O. Schlenk in Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. **4**. 1. 1908. 302. — L. Graetz, a. a. O. 28. — G. Herrmann, a. a. O. 266. — O. Menge, a. a. O. 194. — C. Sandonnini u. G. Scarpa, a. a. O. 62. — G. Rack, Centralbl. f. Min. etc. 1913. 373.

Der schmutzigweiße, auf Bruchflächen fettglänzende Regulus wird von zahlreichen Spaltrissen durchzogen. Seine Verbandfestigkeit ist daher gering. An der Luft zieht das aus dem Schmelzfluß kristallisierte Salz schnell Wasser an.

Durch Sublimation von wasserfreiem $SnCl_2$ entstandene Kristalle bestimmte A. E. Nordenskiöld[1] als rhombisch. In Dünnschliffen und Präparaten aus dem reinen Stoff und aus binären Mischungen mit Thalliumchlorür ist das aus Schmelzfluß erhaltene Zinnchlorür gleichfalls rhombisch. In den Objekten für die mikroskopische Untersuchung fällt auf, daß die Flächenerfüllung durch $SnCl_2$-Kristalle nicht einheitlich ist. Es tritt eine Zwischenklemmungsmasse auf, die wahrscheinlich aus amorph erstarrtem Zinnchlorür besteht, da die Kristallisation aus einer übersättigten Schmelze erfolgte.

Bleichlorid $PbCl_2$.

Für Bleichlorid ermittelte ich die Schmelztemperatur 500° durch Abkühlungs- und 501° durch Erwärmungskurven. Bleichlorid kristallisiert ohne Unterkühlung aus dem Schmelzfluß; die Abkühlungskurve zeigt im Untersuchungsintervall nur einen einzigen gut ausgebildeten thermischen Effekt.

Bisher wurden folgende Angaben mitgeteilt[2]:

580° . . .	F. Braun	1875
501, 498 .	Th. Carnelley	1876, 1878
520 . . .	L. Graetz	1890
447 . . .	W. Ramsay and N. Eumorfopoulos	1896
495 . . .	K. Mönkemeyer	1906
493 . . .	R. Lorenz u. W. Ruckstuhl . . .	1906
498 . . .	R. Lorenz u. H. T. Kalmus . . .	1907
498 . . .	R. Lorenz u. M. G. Fox	1908
501 . . .	G. Herrmann	1911
496 . . .	O. Menge	1911
495 . . .	C. Sandonnini	1911
500, 501 .	E. Korreng	1913

[1] A. E. Nordenskiöld, Akad. Handl. Bih. **2**. 1874. 2.

[2] F. Braun, Pogg. Ann. **154**. 1875. 190. — Th. Carnelley, a. a. O. — L. Graetz, Ann. Phys. Chem. **40**. 1890. 27. — W. Ramsay and N. Eumorfopoulos, Phil. Mag. [5.] **41**. 1896. 366. — K. Mönkemeyer, a. a. O. 22. — R. Lorenz u. W. Ruckstuhl, Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**. 1906. 72. — R. Lorenz u. H. T. Kalmus, Zeitschr. f. phys. Chem. **59**. 1907. 30. — R. Lorenz u. M. G. Fox, ebenda. **63**. 1908. 117. — G. Herrmann, a. a. O. 261. — O. Menge, a. a. O. 187. — C. Sandonnini, a. a. O. p. 173.

Feuchtes Bleichlorid zersetzt sich teilweise beim Schmelzen, indem es Chlor abgibt und Oxyd, wahrscheinlich auch Oxychloride bildet. Die Erstarrungsprodukte sind rötlichgelb. Der Regulus des unzersetzten Salzes ist dagegen weiß.

Bleichlorid kristallisiert aus salzsaurer Lösung rhombisch-bipyramidal[1]. Auch aus Schmelzfluß kristallisiert es nach meiner Untersuchung rhombisch.

II. Die binären Systeme aus Kupferchlorür mit Lithium-, Natrium- und Kaliumchlorid (Taf. I, 1—3; Fig. 7—14).

Es konnte erwartet werden, daß sich Kupferchlorür beim Schmelzen ähnlich wie Thalliumchlorür verhält. Deshalb wurden diese drei Systeme zur Erprobung der Versuchsanordnung benutzt.

Das System Cu Cl—Li Cl ist kürzlich von C. Sandonnini[2] untersucht worden. Die Systeme Cu Cl—Na Cl und Cu Cl—K Cl wurden gleichzeitig durch C. Sandonnini[3] und G. Poma und G. Gabbi[4] bearbeitet. Über Cu Cl—K Cl berichtete dann noch, nicht wesentlich später, P. de Cesaris[5].

Bevor ich mit diesen Arbeiten bekannt wurde, waren auch meine Untersuchungen über denselben Gegenstand abgeschlossen. Da ich teilweise zu andern Resultaten gelangte, gehe ich auf meine Ergebnisse näher ein. Dabei werde ich mich nur auf die Angaben von C. Sandonnini beziehen, weil die der anderen Autoren fast vollständig mit diesen übereinstimmen.

Kupferchlorür—Lithiumchlorid. (Tab. 2, Fig. 7—12.)

Da Lithiumchlorid an der Luft schnell feucht wird und durch Übertragung von Wasser an Kupferchlorür eine lebhafte Zersetzung dieses Salzes einleitet (vergl. p. 56), wurde vor jeder Wägung eine hinreichende Menge von kleinkörnigem Li Cl längere Zeit im Vakuumtrockenapparat nachgetrocknet und die nötige

[1] Vergl. P. Groth, Chem. Krist. I. 1906. 219.
[2] C. Sandonnini, Rend. Acc. Linc. [5.] **20**. 1. 1911. 763.
[3] C. Sandonnini, ebenda. 457.
[4] G. Poma u. G. Gabbi, ebenda. 464.
[5] P. de Cesaris, ebenda. 597.

Gewichtsmenge Cu Cl erst dann dazugeschüttet, wenn das mit Lithiumchlorid beschickte Schmelzrohr im elektrischen Ofen 10—20 Minuten auf ca. 200° gehalten worden war.

Tab. 2. **Kupferchlorür—Lithiumchlorid.**

Versuchsmenge 30 g.

No.	Gehalt an Li Cl			Primäre Kristallisation		Eutektische (peritektische) Kristallisation	
	Mol.-% im System		Gew.-%	Beginn	Ende	Beginn	Dauer
	Cu_2Cl_2	Li Cl	Cu Cl—Li Cl	° C	° C	° C	Sek.
1	0	0	0	425	—	—	—
2	10	5,26	2,32	418	397[1]	—	—
3	18,18	10,00	4,54	412	383[1]	—	—
4	25	14,32	6,66	405	380[1]	—	—
5	35	21,21	10,34	404	384[1]	—	—
6	40	25,00	12,49	405	381[1]	—	—
7	45	29,03	14,91	409	386[1]	—	—
8	50	33,33	17,63	415 (470Sek.)	398[1]	—	—
9	55	37,93	20,74	427	—	417	440
10	60	42,86	24,31	431	—	415	430
11	70	53,85	33,31	480	—	415	350
12	80	66,66	46,13	550	—	415	220
13	90	81,82	65,83	581	—	413	100
14	97,44	95,00	89,05	606	584	—	—
15	100	100	100	609	—	—	—

Bei der Abkühlung der Schmelzen verschiebt sich die Konzentration der flüssigen Phase entlang der Liquiduskurve B C D A (Fig. 7), während sich die Zusammensetzung der ausgeschiedenen Kristalle längs der gesondert liegenden Stucke B E und C' D A der Soliduskurve ändert. Aus der Diskontinuität der Soliduskurve ergibt sich, daß Kristallarten aus dem Konzentrationsgebiet C' E' oder F G nicht auftreten. Außerhab dieser Mischungslücke (C' = $33\frac{1}{3}$ Mol.-% Li Cl; E' = ca. 90 Mol.-% Li Cl bei 415°) sind die Komponenten im kristallisierten Zustande in jedem Verhältnis mischbar.

Im Konzentrationsintervall B' E' setzen sich die bereits ausgeschiedenen kontinuierlichen Misch-

[1] Graphisch aus den Abkühlungskurven ermittelt.

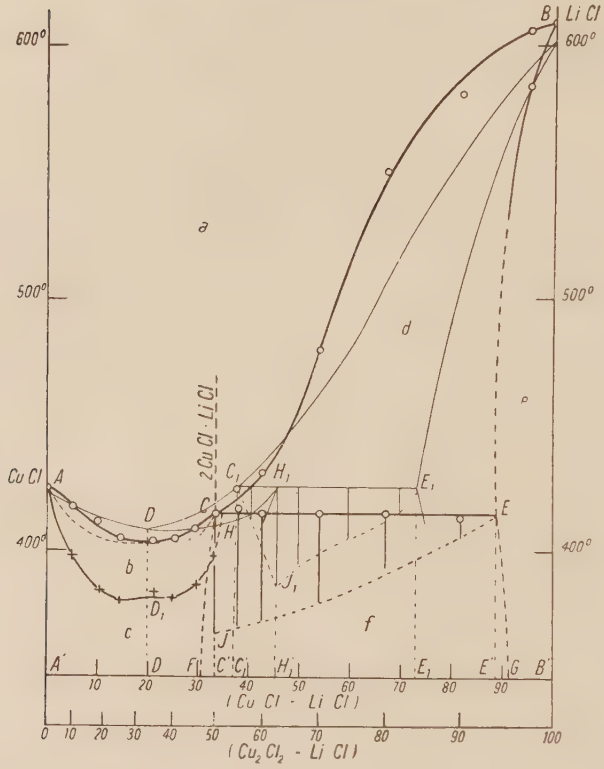


Fig. 7. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Kupferchlorür—Lithiumchlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
Gleichgewichtsgebiete:
b = Mischkristalle und Schmelzen A′—C′,
d = Mischkristalle B′E′ und Schmelzen B′—C′.
e = Existenzgebiet der Mischkristalle B′E′,
c = der kont. Mischkristalle A′—C′.
f = Gleichgewichtsgebiet der beiden Mischkristallarten bezw. der Verbindung 2 Cu Cl . Li Cl und des Grenzmischkristalls E.

Das dünn ausgezogene Diagramm entspricht den Angaben von C. Sandonnini.

kristalle beim Sinken der Temperatur mit der Schmelze um, indem sie sich an Kupferchlorür anreichern. Über die Konzentration der Grenzmischkristallart E′ (90 Mol.-% Li Cl) schreitet die Umsetzung nicht fort. Bei der Abkühlung von Mischungen aus dem Konzentrationsintervall C′E′

verläuft der Kristallisationsvorgang ebenso, solange die Zusammensetzung der flüssigen Schmelzen noch nicht den Wert C′ angenommen hat. Wenn dieses geschieht, ist die Bildung von Li Cl-reichen Mischkristallen und ihre Umsetzung mit der Schmelze zu Grenzmischkristallen E beendet und eine neue Kristallart, die Verbindung $2CuCl.LiCl$, kristallisiert aus der Schmelze C von gleicher Zusammensetzung, indem sie die Einsprenglinge E randlich in die Verbindung D_{21} umwandelt und einhüllt, die Zwischenräume peritektisch ausfüllend. Die Dauer dieses Vorganges wird durch die Vertikalen im Dreieck C I E angedeutet. Das Maximum der Haltezeiten liegt bei C′. Die Temperaturhorizontale C E stellt den Grenzfall einer peritektischen Geraden[1] dar, bei dem die Konzentrationen der Kristallart mit Spaltungstemperatur und der konjugierten flüssigen Phase gleich sind.

Die Kurven der Schmelzen zwischen C′ und E′ zeigen ausnahmslos nur zwei thermische Effekte, nämlich ein primäres Intervall und einen sekundären Haltepunkt. Die Lage der konjugierten Äste C F und E G der Grenzkurve der Mischungslücke konnte experimentell nicht sicher festgestellt werden.

Im Gebiet A′C′ findet Mischkristallbildung statt. Die Randkonzentrationen A′ (Cu Cl) und C′ (D_{21}) bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Die Liquiduskurve A D C hat bei D (ca. 20 Mol.-% Li Cl und 403°) ein Temperaturminimum. Die Kurve A D_1 H bezeichnet das graphisch aus den Abkühlungskurven ermittelte Ende der Mischkristallbildung. Sie gibt nicht die wahre Lage der Soliduskurve an, da sie A D C in D berühren müßte. Alle Versuche, sie auf andere Weise, insbesondere durch Aufnahme von Erwärmungskurven festzustellen, mißlangen, da jedesmal beim Erhitzen der schon einmal kristallisierten Schmelze die Gläser zersprangen.

Die der Konzentration D′ entsprechende Mischkristallart kristallisiert bei 403° wie ein reiner Stoff. Bei allen übrigen Schmelzen aus diesem Gebiet sind die im Gleichgewicht befindlichen

---

[1] Unter einer Peritektikalen oder peritektischen Geraden ist die Temperaturhorizontale zu verstehen, auf der eine flüssige Phase und zwei der Konzentration nach benachbarte kristallisierte Phasen in nonvariantem Gleichgewicht sind. (Fig. 8. C flüssig, H und E kristallisiert.) Vergl. W. Guertler, Metallographie I. 1909. 41.

flüssigen und kristallisierten Phasen verschieden zusammengesetzt. Die Schmelze ist an der Komponente reicher als die Mischkristalle, durch die eine Schmelztemperaturerniedrigung hervorgebracht wird. Infolgedessen schreiten die Konzentrationsänderungen der Schmelzen und Kristalle von A und C auf D gerichtet fort.

Der Kristallisationsvorgang im System Cu Cl—Li Cl vollzieht sich nach einem Schema, dem der Erstarrungstypus IV[1] zugrunde gelegt werden kann (Fig. 8). Die Komponenten A und B sind im flüssigen Zustande vollständig, im kristallisierten aber nicht in allen Verhältnissen mischbar. Eine innerhalb des Systems neu auftretende Kristallart H bildet mit

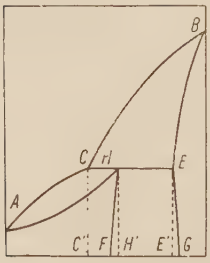


Fig. 8.
Kristallisationstypus IV nach Roozeboom.

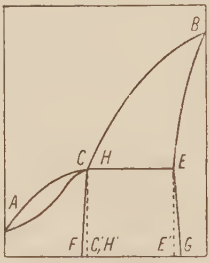


Fig. 9.
Grenzfall IV, 1 nach Ruer.

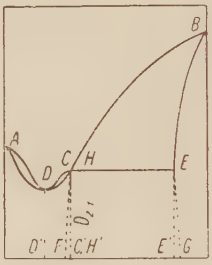


Fig. 10.
Modifizierter Grenzfall IV, 1 (Cu Cl—Li Cl).

der Komponente A eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen A—H, während sich die geschmolzenen Komponenten A und B im Konzentrationsintervall C′ B′ zu B-reichen Mischkristallen vereinigen, die sich bei sinkender Temperatur entlang der Kurve B E fortgesetzt mit der flüssigen Phase umsetzen, bis diese lückenlose Reihe von Mischkristallen ihr Endglied in der Grenzmischkristallart E erreicht. Doch liegt hier nicht ein Beispiel für den allgemeinen Fall (Fig. 8) vor, sondern eine Variation des von R. Ruer[2] als No. 1 beschriebenen Grenzfalls, bei dem die Differenz H C zwischen den Konzentrationen der neuen Kristallart H und der Schmelze C verschwindet (Fig. 9) und außerdem H die molekulare Zusammensetzung einer Verbindung annimmt (Fig. 10). – Da die Gewichtsmengen der Bestandteile der

[1] H. W. B. Roozeboom, Zeitschr. f. phys. Chem. **30**. 1899. 385.
[2] R. Ruer, Metallographie. 1907. 193.

neuen Kristallart H im System Cu Cl—Li Cl in dem einfachen stöchiometrischen Verhältnis 2 : 1 stehen, muß sie als Doppelsalz 2 Cu Cl . Li Cl angesehen werden. Es folgt daraus, daß sich das Gesamtdiagramm in zwei Teildiagramme Cu Cl -2 Cu Cl . Li Cl und 2 Cu Cl . Li Cl—Li Cl zerlegen läßt, was bei dem allgemeinen Fall (Fig. 8) niemals, bei dem normalen Grenzfall 1 (Fig. 9) für gewöhnlich nicht möglich ist.

Im Teilsystem 2 Cu Cl . Li Cl—Li Cl verläuft die Kristallisation nach dem von Ruer[1] als No. 4 bezeichneten Grenzfall des Typus IV, bei dem die Konzentrationen der Kristallart H der Schmelze C, die mit H im nonvarianten Gleichgewicht

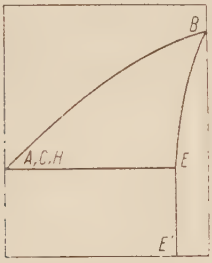


Fig. 11. Grenzfall IV, 4 nach Ruer oder Grenzfall von V.

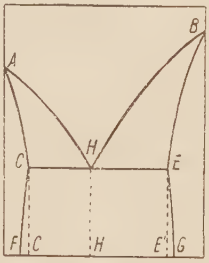


Fig. 12. Kristallisationstypus V nach Roozeboom.

ist, und der Komponente A übereinstimmen (Fig. 11). Dasselbe Schema ergibt sich auch, wenn im Kristallisationstypus V (Fig. 12) die Punkte C und H mit A zusammenfallen.

Im Teilsystem Cu Cl—2 Cu Cl . Li Cl tritt eine Reihe kontinuierlicher Mischkristalle mit einem Temperaturminimum auf (Typus III).

Das Gesamtdiagramm kann daher als eine Modifikation des Kristallisationstypus IV, oder auch als eine Kombination von III mit dem Grenzfall 4 von IV bezw. einem Grenzfall des Typus V aufgefaßt werden.

C. Sandonnini gibt ein Diagramm dieses Systems an, das als eine Kombination der Typen IV (allgemeiner Fall) und I anzusehen ist. Alle sonstigen Abweichungen zwischen seinen

[1] R. Ruer, ebenda. 194.

Angaben und meinen Ergebnissen sind unmittelbar aus Fig. 7 ersichtlich.

Die aus den glänzenden, braunen, unregelmäßig brechenden Kristallisationsprodukten hergestellten D ü n n s c h l i f f e konnten n i c h t zur Bestätigung der Ergebnisse der thermischen Analyse herangezogen werden, da im ganzen System nur optisch isotrope Kristallarten auftreten. Die Schliffe zeigen an manchen Stellen anomale schwache Doppelbrechung.

Kupferchlorür—Natriumchlorid. (Tab. 3, Fig. 13.)

Tab. 3. **Kupferchlorür—Natriumchlorid.**

Versuchsmenge 30 g.

No.	Gehalt an Na Cl			Beginn der primären Kristallisation	Eutektische Kristallisation	
	Mol.-% im System		Gew.-%		Beginn	Dauer
	Cu_2Cl_2–NaCl	Cu Cl–Na Cl		° C	° C	Sek.
1	0	0	0	425	—	—
2	2,5	1,27	0,75	415	292	30
3	5	2,56	1,53	414	296	90
4	10	5,26	3,18	399	311	150
5	20	11,11	6,87	380	325	300
6	30	17,65	11,23	350	325	630
7	35	21,21	13,71	336	326	750
8	40	25,00	16,44	334	324	820
9	45	29,09	19,45	375	325	770
10	50	33,33	22,79	415	324	710
11	55	37,93	26,51	464	326	630
12	60	42,86	30,69	509	326	580
13	70	53,85	40,78	593	325	450
14	80	66,66	54,14	666	324	300
15	90	81,82	72,65	739	323	150
16	95	90,48	84,87	774	321	80
17	100	100	100	800	—	—

Die Abkühlungs- und Erwärmungskurven der Schmelzen dieses Systems weisen nur einen primären Knick und eine sekundäre Haltezeit auf.

Die K u r v e A C (Fig. 13) verbindet alle Knickpunkte der Abkühlungskurven von Schmelzen aus dem Konzentrationsgebiet A C. Sie gibt die Schmelztemperaturerniedrigung des

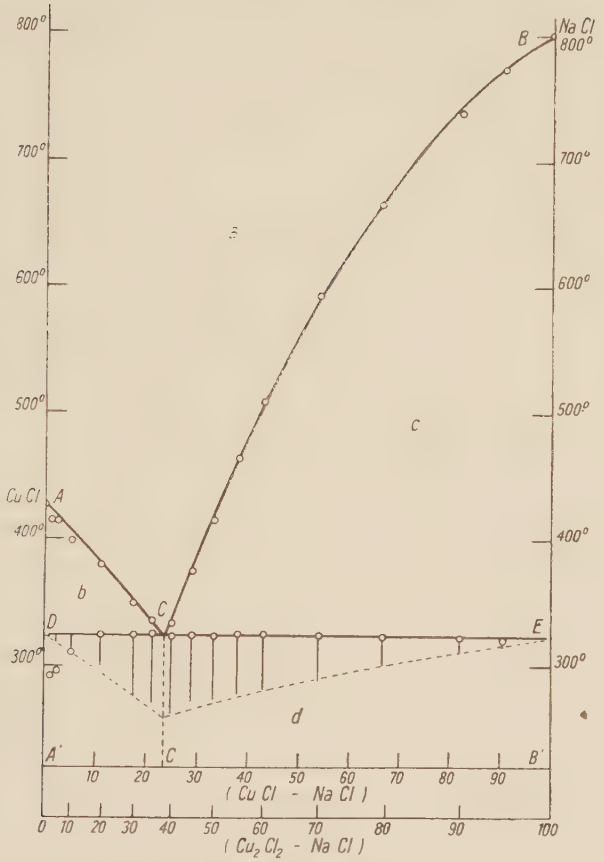


Fig. 13. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Kupferchlorür—Natriumchlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
Gleichgewichtsgebiete:
b = krist. Cu Cl und Schmelzen A'—C',
c = krist. Na Cl und Schmelzen B'—C',
d = eutektische Gemenge von Cu Cl und Na Cl.

Kupferchlorürs durch allmählich vergrößerten Natriumchloridgehalt der Mischungen bis zur Konzentration C' (23,5 Mol.-% Na Cl) an. Längs A C kristallisiert bei Temperaturabnahme Cu Cl aus der Schmelze. A C bezeichnet demnach auch die Konzentrationsänderung der flüssigen Phase, während Kristalle der konstanten Zusammensetzung A' ausgeschieden werden. In den Dünnschliffen

der Kristallisationsprodukte aus dem von A C durchschnittenen Konzentrationsgebiet A′ C′ sind isotrope, zu dendritischen Wachstumsformen geordnete Kupferchlorürkristalle als Einsprenglinge in einer eutektischen Grundmasse vorhanden.

Eine Vermehrung des Gehaltes der Mischungen an Natriumchlorid bewirkt, daß die primären Knicke auf den Abkühlungskurven bei den von C aus ansteigenden Temperaturen der Kristallisationskurve C B auftreten. C B mündet in den Punkt B ein, der die Schmelztemperatur des reinen Natriumchlorids angibt. Längs B C kristallisiert demnach Natriumchlorid bei Wärmeentziehung aus der flüssigen Schmelze. Auch das reguläre Natriumchlorid tritt wie Kupferchlorür in den Dünnschliffen in Wachstumsformen auf. Die Einzelkristalle zeigen gleichfalls nur abgerundete Begrenzungen.

Aus der Schmelze mit der Konzentration C′ scheiden sich die beiden Komponenten des Systems gleichzeitig aus. Der eutektische Punkt C hat die Konzentration C′ (76,5 Mol.-% Cu Cl; 23,5 Mol.-% Na Cl) und die Temperatur 325°. Die Dauer der eutektischen Kristallisationen der übrigen Schmelzen ist aus den an die eutektische Gerade D E angetragenen Haltezeiten zu ersehen.

An den Enden der Eutektikalen D E sinken die eutektischen Temperaturen. Das normale Eutektikum geht in ein gleitendes über. Auf der Natriumchloridseite des Systems (E) beträgt der Abfall nur 3 –4°, auf der Seite des Kupferchlorürs (D) dagegen von der Konzentration mit 8 Mol.-% Na Cl an ca. 33°. Diese Erscheinung führt G. Tammann nach einer Angabe von O. Menge[1] auf die Umhüllung des Thermoelementes durch die primäre Ausscheidung, sowie auf die schlechte Wärmeleitfähigkeit und die geringe Kristallisationswärme der Salze zurück. Nach meinen Beobachtungen tritt sie häufig auf, wenn Grenzmischkristallbildung stattfindet[2]; ausnahmslos aber auch dann, wenn zersetzliche Substanzen geschmolzen werden, die mit ihren Zersetzungsprodukten im kristallisierten Zustand mischbar sind[3]. Zu den angeführten Erklärungsgründen sind daher noch hinzu-

[1] O. Menge, a. a. O. 207.

[2] Vergl. p. 108. Auch H. Müller, dies. Jahrb. Beil.-Bd. **30**. 1909 (K_2SO_4—$CaSO_4$; Rb_2SO_4—$CaSO_4$; Li_2SO_4—$CaSO_4$).

[3] Vergl. p. 57. Auch O. Menge, a. a. O. 42, 49, 54 ($CaCl_2$—KCl; $CaCl_2$—$PbCl_2$; $CaCl_2$—$ZnCl_2$).

zufügen mangelhaft eingestelltes Gleichgewicht[1] zwischen flüssiger und kristallisierter Phase und Vermehrung der Bestandteile des Systems durch chemische Vorgänge während des Schmelzens.

Im Diagramm nach C. Sandonnini verschwinden die eutektischen Haltezeiten bereits bei den Konzentrationen mit 12 bezw. 88 Mol.-% Na Cl, während ich auf den Abkühlungskurven aus den Gebieten jenseits dieser Grenzen noch deutliche sekundäre thermische Effekte erhielt. Das gleitende Eutektikum weist zwar auf Mischkristallbildung hin. Die Mischfähigkeit ist indessen so gering, daß sich mit den gewöhnlichen Mitteln die Konzentration der Grenzmischkristalle nicht feststellen läßt.

Die Kristallisation im System Cu Cl—Na Cl regelt sich daher nach dem Typus V (Fig. 12) mit starker Annäherung an den Grenzfall, bei dem die Komponenten im flüssigen Zustande vollkommen, im kristallisierten dagegen nicht mischbar sind.

Kupferchlorür—Kaliumchlorid. (Tab. 4, Taf. I, 1—3.)

Die Dünnschliffe aus den kristallisierten Schmelzen lassen zwei Kristallarten als ungestört ausgebildete, idiomorphe Einsprenglinge in einer eutektischen Grundmasse erkennen, nämlich dendritische Skelette aus isotropen Kupferchlorürkristallen und doppeltbrechende, prismatische Kristalle eines Kalium-Kupferchlorids mit rhombischen Querschnitten (Taf. I, 1). Eine dritte Kristallart, reguläres Kaliumchlorid, kristallisierte nie ungestört, sondern war stets randlich in anisotropes Doppelsalz umgewandelt (Taf. I, 2, 3). Bei der Mehrzahl der Dünnschliffe mit primär ausgeschiedenen und sekundär umgewandelten Kaliumchloridkristallen liegen die Einsprenglinge gleichfalls in einer eutektischen Grundmasse aus zwei Komponenten. Im Dünnschliff aus dem Regulus mit 81,85 Mol.-% K Cl dagegen besteht die Grundmasse allein aus Doppelsalz. Sie ist daher rein peritektisch (Taf. I, 3).

Aus dem thermoanalytisch ermittelten Konzentrations-Temperatur-Diagramm sind die Existenz- und Gleichgewichtsbedingungen

[1] Vergl. W. Guertler, Metallographie. I. 1909. 145. Verschleppung der Kristallisation zu tieferen Temperaturen durch sekundären Einfluß der Diffusion.

der auftretenden Kristallarten, sowie die molekulare Zusammensetzung des Doppelsalzes $CuCl.2KCl$ unmittelbar zu entnehmen.

Tab. 4. **Kupferchlorür—Kaliumchlorid.**

Versuchsmenge 40 g.

No.	Gehalt an KCl			Beginn der primären Kristallisation	Eutektische Kristallisation		Peritektische Kristallisation	
	Mol.-% im System		Gew.-%		Beginn	Dauer	Beginn	Dauer
	Cu_2Cl_2—KCl	CuCl -KCl		° C	° C	Sek.	° C	Sek.
1	0	0	0	425	—	—	—	—
2	10	5,26	4,01	400	143	280	—	—
3	20	11,11	8,60	360	150	420	—	—
4	30	17,65	13,89	316	151	570	—	—
5	40	25,00	20,06	260	150	660	—	—
6	45	29,09	23,55	219	150	720	—	—
7	50	33,33	27,35	162	150	770	—	—
8	55	37,93	31,51	191	152	760	—	—
9	60	41,86	36,09	244	150	700	—	—
10	66,66	50,00	42,39	370	150	600	244	90
11	70	53,85	46,76	430	148	560	243	120
12	75	60,00	53,04	514	150	450	240	140
13	80	66,66	60,09	586	147	180	238	160
14	90	81,82	77,22	690	146	Knick	338	70
15	100	100	100	775	—	--	—	—

Das Doppelsalz D_{12} kann aus Schmelzfluß für sich allein nicht dargestellt werden, weil es einen unechten Schmelzpunkt hat. Beim Schmelzen spaltet es sich bei 244° in kristallisiertes Kaliumchlorid und eine Schmelze (E'). Es wird in den Drusenhohlräumen der Kristallisationsprodukte aus dem Gebiet D' E', in dem es primär ausgeschieden wurde, in der Form von langen durchsichtigen, glänzenden Prismen angetroffen. U. d. M. zeigen diese Kristalle eine feine Umspinnung von gelben Kupferoxychloriden. An orientierten Dünnschliffen aus Bündeln von ihnen wird erkannt, daß sie untereinander durch kristallisierte Schmelze anderer Zusammensetzung verkittet sind und z. T. ausgedehnte Einschlüsse aus eutektischer Grundmasse (Restschmelze) enthalten. Deshalb war es auch nicht möglich, durch eine zweite Bestimmungsmethode, nämlich durch quantitative chemische Analyse, die stöchiometrische Zusammen-

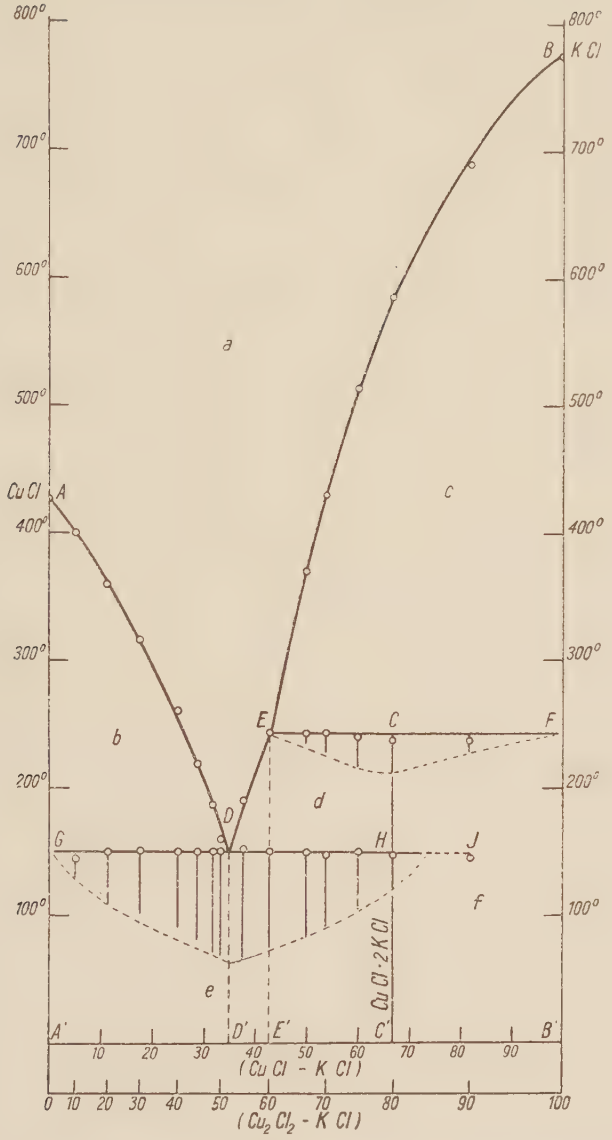


Fig. 14. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Kupferchlorür—Kaliumchlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.

Gleichgewichtsgebiete:

b = krist. Cu Cl und Schmelzen A'—D',
c = krist. K Cl und Schmelzen B'—E',
d = krist. Doppelsalz D_{12} und Schmelzen E'—D',
e = eutekt. Gemenge von Cu Cl und D_{12},
f = peritekt. Gemenge von K Cl u. D_{12}.

setzung der Verbindung zu ermitteln. An 0,0820 g der frischen, scheinbar homogenen Doppelsalzkristalle, die mittels eines Binokulars aus der Ausbeute von acht Versuchen ausgelesen worden waren, nahm ich elektrolytische Kupferbestimmungen vor, durch die jedoch, wie aus Tab. 5 hervorgeht, das Ergebnis der thermischen Analyse n i c h t unterstützt wurde[1].

Tab. 5.

Doppelsalz $CuCl_2 . 2KCl$	Gehalt an Kupfer		Abweichung
	berechnet	gefunden	
g	g	g	
0,0250	0,0064	0,0080	+ 25 %
0,0570	0,0146	0,0206	+ 41 %

In Quer- und Längsschnitten löschen die Doppelsalzeinsprenglinge der Dünnschliffe symmetrisch oder gerade zu der Längserstreckung aus. Die Interferenzfigur ist die eines optisch zweiachsigen Minerals. Die Verbindung $CuCl_2 . 2KCl$ kristallisiert daher in r h o m b i s c h e n Prismen mit positivem Charakter der Doppelbrechung[2].

Im K o n z e n t r a t i o n s g e b i e t B′ C′ kristallisiert primär reguläres Kaliumchlorid. Dadurch verschiebt sich die Zusammensetzung der flüssigen Schmelze längs B E bis E (244°). Bei dieser Temperatur setzen sich die bereits ausgeschiedenen Kaliumchloridkristalle mit der Schmelze durch Auflösung und Kupferchlorüraufnahme teilweise zu Doppelsalz D_{12} um. Diese Reaktion läuft nicht vollständig ab, weil das Umwandlungsprodukt (Doppelsalz) das umzuwandelnde Kaliumchlorid krustenartig einhüllt. Bei fortschreitender Abkühlung kristallisiert D_{12} allein und füllt die Räume zwischen den Einsprenglingen als peritektische Grundmasse aus (Taf. I, 3). Dabei ändert sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase entlang der Kurve E D. Ihre Konzentration erreicht nicht oder nur gerade noch D′, wenn in jedem Momente Gleichgewicht vorhanden ist. Da aber auf den Abkühlungskurven der Mischung mit 81,82 Mol.-% $CuCl$ noch ein Knick bei 146° auftritt,

[1] Vergl. W. Guertler, Metallographie. I. 1909. p. 242. Über das Einsaugen der Restschmelze in Kristallhohlräume.

[2] Vergl. E. Mitscherlich, Ber. d. Akad. d. Wiss. Berlin. 1840. 8. Auch P. Groth, Chem. Krist. I. 1906. 315.

hat die Zusammensetzung der Schmelze zuletzt doch noch D′ entsprochen. Hiernach müßte die peritektische Grundmasse vereinzelte Kristallite aus Kupferchlorür enthalten. Sekundär ausgeschiedene reguläre Kristalle waren jedoch nirgends im Peritektikum zu finden. Es sei hier besonders hervorgehoben, daß sich seit ihrer ersten Betrachtung in den Dünnschliffen aus dem Konzentrationsgebiet E′ C′ Veränderungen vollzogen, die beweisen, daß sich nachträglich das Gleichgewicht zwischen den kristallisierten Phasen, wenn auch nicht vollständig, eingestellt hat. Die meisten Einsprenglinge, die in den vor einem Jahre hergestellten Photographien noch isotrope Kaliumchloridkerne erkennen lassen, sind jetzt fast in allen Teilen doppeltbrechend.

Bei den Schmelzen aus dem Intervall C′ E′ dagegen liegt der Endpunkt der Konzentrationsverschiebung in D. Die Abkühlungskurven der Mischungen aus diesem Gebiet weisen deshalb drei thermische Effekte auf. Die oberen Knickpunkte, die den Beginn der Ausscheidung von Kaliumchloridkristallen anzeigen, bestimmen den mittleren und unteren Teil der Liquiduskurve B E. Bei 244° prägen sich, entsprechend der Umsetzung des vorhandenen Bodenkörpers, Haltezeiten aus, deren Längen mit steigendem Kaliumchloridgehalt der Schmelzen zunehmen und bei der Konzentration des Doppelsalzes (Cu Cl $33\frac{1}{3}$, K Cl $66\frac{1}{3}$ Mol.-%) ihr Maximum erreichen. In sämtlichen Mischungen aus diesem Gebiet sollte die Umsetzung des Alkalichlorids quantitativ sein. Sie ist es aber nicht, wie aus dem Auftreten der Haltezeit von 180 Sekunden auf der Abkühlungskurve des geschmolzenen Doppelsalzes hervorgeht, wo sie gerade den Wert 0 annehmen müßte. In Übereinstimmung damit lassen die Schliffbilder erkennen, daß die inneren Teile der Einsprenglinge noch aus K Cl bestehen (Taf. I, 2).

Um die Haltezeit bei der Konzentration der Verbindung zum Verschwinden zu bringen, wurde nach einem Vorschlage von G. Tammann[1] ein feingepulverter Regulus etwa eine Stunde lang der Temperatur von ca. 220° ausgesetzt. Doch konnte dadurch die vollständige Umsetzung nicht erreicht werden, da auch hier die Umhüllung der Kaliumchloridsplitter durch Doppelsalz den Fortschritt der Reaktion zwischen Schmelze und

[1] G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **37**. 1903. 303.

Kristall zu den inneren Teilen unmöglich gemacht hatte. Ein Übelstand dieses Verfahrens lag darin, daß das Pulver nicht genügend zusammensinterte. Durch Einstampfen des heißen Gemenges konnte er nur teilweise beseitigt werden.

Längs der Kurve E D kristallisiert die Verbindung, längs A D Kupferchlorür primär bis zur eutektischen Temperatur 150° und zur eutektischen Konzentration D' (Cu Cl 65, K Cl 35 Mol.-%). Von da ab kristallisieren beide Stoffe gleichzeitig während der eutektischen Haltezeiten, die an die Eutektikale C H vertikal angetragen sind.

Das Doppelsalz Cu Cl . 2 K Cl ist mit seinen Komponenten im kristallisierten Zustande nicht merklich mischbar. Auch bilden Kupferchlorür und Kaliumchlorid untereinander nicht Mischkristalle. Die Soliduskurven sind daher in die Ordinaten A' A, C' C und B' B gerückt. Die Kristallisationstypen, aus denen das Diagramm des Systems hergeleitet werden kann, liegen daher nur als Grenzfälle ohne Solida vor. Es sind dies die Typen IV (Fig. 8) für das Intervall D' B' und V (Fig. 12) für das Gebiet A' C'. Die Übergangslücken[1] A C H (Fig. 8) und H B E (Fig. 12) decken sich.

Der gegenseitigen Überlagerung zweier Kristallisationstypen wegen läßt sich das System Cu Cl—K Cl nicht in Teilsysteme zerlegen.

III. Die binären Systeme aus Thalliumchlorür mit Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Barium-, Zink-, Cadmiumchlorid, Zinnchlorür und Bleichlorid. (Taf. I, 4–6, II, 1–6; Fig. 15–22.)

Thalliumchlorür—Magnesiumchlorid. (Tab. 6, Fig. 15.)

Feuchtes Magnesiumchlorid gibt beim Erwärmen von ca. 106° an aufwärts nicht unerhebliche Mengen Chlor ab, indem es sich oxydiert (vergl. p. 64).

[1] Mit Übergangslücke bezeichnet W. Guertler die Gebiete, in denen ungleichartige Phasen im Gleichgewicht sind, während Mischungslücken nur zwischen gleichartigen Phasen existieren können. (Metallographie. I. 1909. 129.)

Um die zu erwartenden Konzentrationsänderungen der Gemenge aus Thalliumchlorür und Magnesiumchlorid möglichst einzuschränken, wurde völlig wasserfreies, im Exsikkator abgewogenes Magnesiumchlorid verwendet. Zum Schmelzen wurde es dann mit einem Teil der dazugehörigen Menge Thalliumchlorür gemischt und mit dem Rest dieses Salzes im Rohr bedeckt. Diese Behandlung der Substanzen während der Vorbereitung der Versuche und die Verwendung der beschriebenen, gerade für das Schmelzen zersetzlicher Stoffe geeigneten Versuchsanordnung machten es überflüssig, durch Rückstandsanalysen die Endkonzentrationen zu ermitteln. Die thermischen Effekte markierten sich stets scharf auf den Abkühlungskurven. Ihre Zahl veränderte sich nicht bei der Wiederholung der Versuche mit denselben Erstarrungsprodukten. Die Temperaturen des Kristallisationsbeginns blieben annähernd konstant. Selbst in den an Magnesiumchlorid reichen Schmelzen blieb die Menge der oxydischen Bodensätze immer so gering, daß sie vernachlässigt werden konnte.

Tab. 6. **Thalliumchlorür—Magnesiumchlorid.**

Versuchsmenge 20 g.

No.	Gehalt an $MgCl_2$		Beginn der primären Kristallisation	Eutektische Kristallisation		Peritektische Kristallisation	
	Mol.-%	Gew.-%	° C	Beginn ° C	Dauer Sek.	Beginn ° C	Dauer Sek.
1	0	0	435	—	—	—	—
2	5	2,05	425	360	120	—	—
3	15	6,56	409	361	240	—	—
4	33,33	16,59	412	362	310	—	—
5	50	28,46	495	357	180	—	—
6	66,66	44,30	523	—	—	498	290
7	75	54,40	585	—	—	499	240
8	90	78,16	677	—	—	499	140
9	100	100	718	—	—	—	—

Der Kurvenzug A D E B (Fig. 15) grenzt das Existenzgebiet a der homogenen, flüssigen Schmelzen gegen die Felder b, c und e ab, in denen die primär ausgeschiedenen Kristallarten im monovarianten Gleichgewicht mit flüssigen Phasen sind. Außer Thalliumchlorür und Magnesiumchlorid kristallisiert als dritter Stoff die

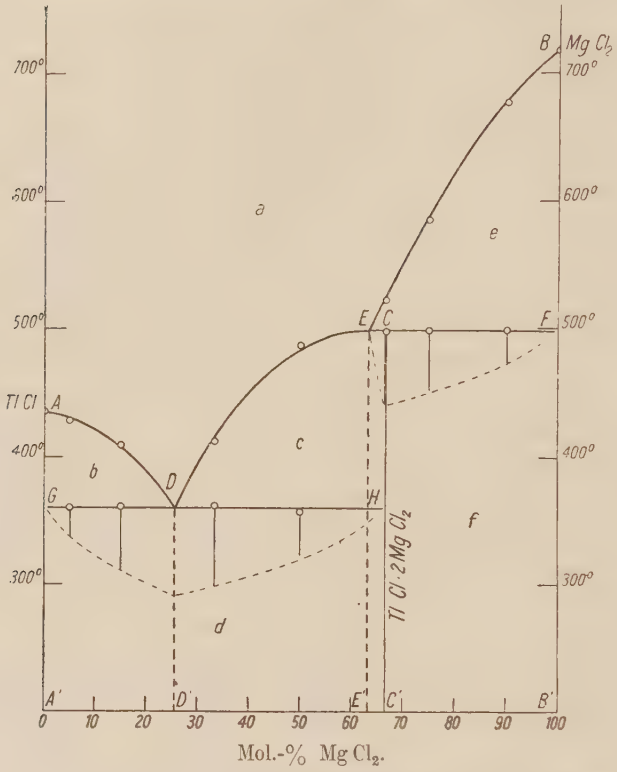


Fig. 15. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Thalliumchlorür—Magnesiumchlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
Gleichgewichtsgebiete:
b = krist. Tl Cl und Schmelzen A'—D',
c = krist. Doppelsalz D_{12} und Schmelzen E'—D',
e = krist. $Mg Cl_2$ und Schmelzen B'—E',
d = eutekt. Gemenge von Tl Cl und D_{12},
f = peritekt. Gemenge von $Mg Cl_2$ und D_{12}.

Verbindung Tl Cl . 2 $Mg Cl_2$ (D_{12}) längs der Kurve E D primär. Das Feld c bezeichnet das Gebiet, in welchem Doppelsalzkristalle und Schmelzen E' D' im Gleichgewicht sind.

Das Doppelsalz D_{12} kristallisiert wie Magnesiumchlorid hexagonal, bildet sich aber nicht tafelig, sondern in der Kombination von Prisma mit Pyramide aus. Der Charakter der Doppelbrechung ist ebenfalls negativ.

Längs AD kommt reguläres Thalliumchlorür zur Ausscheidung. Die Schmelze D′ ist an Thalliumchlorür und D_{12} gesättigt. Deshalb kristallisieren die beiden Stoffe im eutektischen Punkte D (360° und 27,5 Mol.-% $MgCl_2$) gleichzeitig, indem sie eine feinkörnige eutektische Grundmasse zwischen den bereits ausgeschiedenen idiomorphen Thalliumchlorür- bezw. Doppelsalzkristallen bilden. Das Feld d ist demnach das Existenzgebiet eines eutektischen Gemenges aus Thalliumchlorür- und Doppelsalzkristallen.

Im Intervall C′ B′ kristallisiert zuerst hexagonales Magnesiumchlorid in tafelförmigen Kristallen. Bei 499° jedoch bleiben sie nicht mehr bestandfähig. Sie setzen sich mit der konjugierten Schmelze E zu Doppelsalz D_{12} um. Das Mengenverhältnis zwischen ausgeschiedenem Magnesiumchlorid und Schmelze E wird für die Dauer der Umsetzung mit vermehrtem Thalliumchlorürgehalt der Mischungen bis zu C′, der Konzentration des Doppelsalzes, immer günstiger, wie aus der Zunahme der Umsetzungszeiten hervorgeht, die an die Temperaturhorizontale E F vertikal angetragen wurden. Jenseits C′, im Intervall C′ E′, bedingt der Mangel an kristallisiertem Magnesiumchlorid die Abnahme der Länge der Haltezeiten bis zum Werte 0 im Punkte E.

Die Kristallisationsvorgänge im System $TlCl$—$MgCl_2$ sind analog denen im System $CuCl$—KCl. Die Spaltungstemperatur 499° der Verbindung $TlCl \cdot 2\,MgCl_2$ liegt im Intervall zwischen den Schmelztemperaturen der reinen Stoffe, während sich das analoge Doppelsalz $CuCl \cdot 2\,KCl$ schon bei 244°, also 181° und 531° unterhalb der Schmelztemperaturen seiner Komponenten spaltet. Im vorliegenden System stellen sich ferner die Gleichgewichte während der Umsetzung besser ein als im System mit Kupferchlorür. Die eutektische Gerade G H endet daher in H bei der Konzentration C′. In dem Dünnschliff aus dem Präparat mit $66\frac{2}{3}$ Mol.-% $MgCl_2$ waren in der peritektischen Grundmasse nirgends mehr isotrope Thalliumchlorürkriställchen sichtbar.

Die Kristallisationsprodukte dieses Systems verwittern ihres Gehaltes an Magnesiumchlorid wegen sehr leicht an der Luft und zerfallen in ein trockenes Pulver. Selbst im Exsikkator nahmen sie Wasser auf und zersprengten schließlich die verschlossenen Schmelzgläser.

Thalliumchlorür—Calciumchlorid. (Tab. 7; Taf. I, 4 u. 5; Fig. 16.)

Da Calciumchlorid wie Lithium- und Magnesiumchlorid an der Luft schnell Wasser aufnimmt, wurden die Wägungen ebenfalls im Exsikkator ausgeführt und die Salzgemenge zum Schmelzen in den bereits vorgewärmten Ofen gegeben. Bei der Herstellung der Dünnschliffe wurde aus demselben Grunde die Berührung der Schliffflächen mit der Luft vermieden.

Tab. 7. **Thalliumchlorür—Calciumchlorid.**
Versuchsmenge 25 g.

No.	Gehalt an $CaCl_2$		Beginn der primären Kristallisation	Eutektische Kristallisation	Dauer der eutektischen Kristallisation
	Mol.-%	Gew.-%	° C	° C	Sek.
1	0	0	435	—	—
2	5	2,38	425	419	350
3	15	7,56	566	419	400
4	35	19,98	674	417	270
5	50	31,67	683	—	—
6	60	41,02	677	645	120
7	70	51,96	665	648	200
8	77,5	61,49	705	647	175
9	85	72,43	737	647	160
10	100	100	782	—	—

Auf den Abkühlungskurven der Mischungen aus beiden Komponenten sind zwei und nur zwei thermische Effekte vorhanden, mit Ausnahme der von der Schmelze mit 50 Mol.-% $CaCl_2$ (Fig. 16, C'), die ohne Unterkühlung wie ein reiner Stoff bei 683° kristallisiert. Ein Dünnschliff aus dem Kristallisationsprodukt dieser Schmelze ließ ein einheitliches Gefüge erkennen. In dem System tritt demnach die Verbindung $TlCl \cdot CaCl_2$ (D_{11}) auf, die bei 683° einen echten Schmelzpunkt hat. Da im Dünnschliff aus dem Doppelsalz geradlinige Begrenzungselemente und Spaltrisse fehlen und ferner Interferenzerscheinungen nicht beobachtet werden konnten, läßt sich über die kristallographischen und optischen Eigenschaften der Verbindung nichts aussagen.

Das Gesamtdiagramm kann in die beiden Teildiagramme $TlCl$—$TlCl \cdot CaCl_2$ (S_1) und $TlCl \cdot CaCl_2$—$CaCl_2$ (S_2) zerlegt werden (Fig. 16).

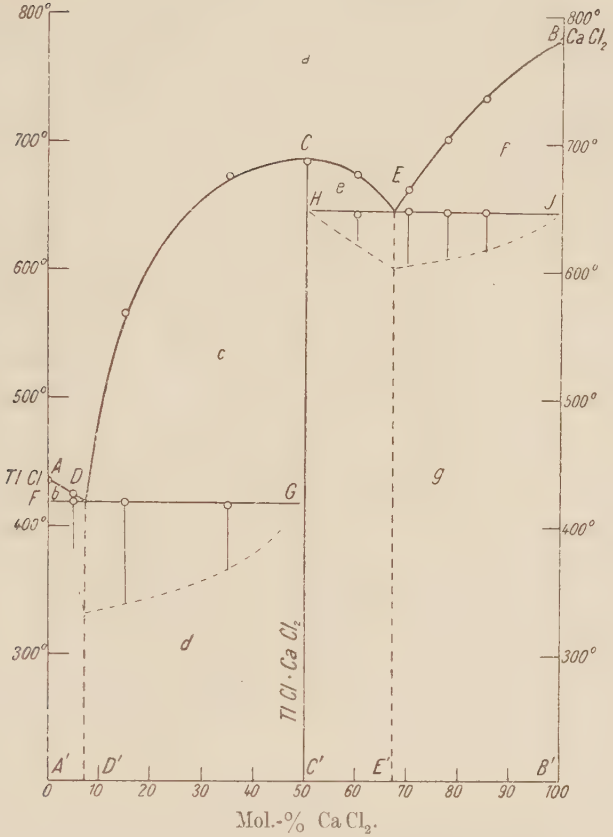


Fig. 16. Konzentrations-Temperatur-Diagramm Thalliumchlorür—Calciumchlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
Gleichgewichtsgebiete:
b = krist. Tl Cl und Schmelzen A'—D',
c = krist. Doppelsalz D_{11} und Schmelzen C'—D',
d = eutekt. Gemenge von Tl Cl und D_{11},
e = krist. D_{11} und Schmelzen C'—E',
f = krist. $Ca Cl_2$ und Schmelzen B'—E',
g = eutekt. Gemenge von $Ca Cl_2$ und D_{11}.

Teilsystem S_1. — Ein Dünnschliff aus der kristallinischen Schmelze mit 5 Mol.-% $Ca Cl_2$ läßt reguläre Thalliumchlorürkristalle als Einsprenglinge in einer eutektischen Grundmasse aus diesem Salz und D_{11} erkennen. Damit ist die Existenz des kurzen Kurvenastes A D sichergestellt, an dem entlang sich die Konzentration

der flüssigen Schmelze ändert bis zum eutektischen Punkte D (419° und ca. 7,5 Mol.-% $CaCl_2$), wenn TlCl auskristallisiert. In den Schmelzen mit 15 und 35 Mol.-% $CaCl_2$ wird die Verbindung D_{11} von 566° und 674° an primär ausgeschieden. Gemeinsam mit der Schmelztemperatur der Verbindung (683°) bestimmen diese Temperaturen mit den dazugehörigen Konzentrationen den Verlauf der Liquiduskurve C D. Aus der Länge der eutektischen Haltezeiten ergibt sich, daß die C D konjugierte Soliduskurve in die Konzentrationsachse C C' hineingerückt ist. In den Dünnschliffen aus den beiden Erstarrungsprodukten tritt das Doppelsalz in der Form idiomorpher Einsprenglinge mit orthogonalen Querschnitten auf, deren Seiten bis 0,4 mm lang sind (Taf. I, 4). Auch an der Hand dieser Objekte konnte nichts näheres über die kristallographischen Eigenschaften des Doppelsalzes ermittelt werden. Die eutektische Grundmasse ist dadurch charakterisiert, daß in jenen Dünnschliffen, in denen das Doppelsalz als primäre Kristallart auftritt, die Einsprenglinge zunächst von einer Schicht regulären Thalliumchlorürs pseudoperitektisch umgeben wurden, ehe auch das Doppelsalz an der Bildung des körnigen eutektischen Konglomerats teilnahm. Ihre Struktur deutet darauf hin, daß das Doppelsalz aus der eutektischen Konzentration mit einer Unterkühlung kristallisiert, die bei seiner primären Kristallisation nicht zu beobachten war.

Teilsystem S_2. — In den Dünnschliffen aus den kristallisierten Schmelzen des Konzentrationsgebietes E' B', das von der Kurve B E durchschnitten wird, ist monoklines $CaCl_2$ vorzugsweise in rhombischen Querschnitten als primäre Ausscheidung anzutreffen. Ein Schliff mit 77,5 Mol.-% $CaCl_2$ enthielt auch Schnitte aus der Prismenzone der Calciumchloridkristalle, an denen gerade Auslöschung nach den Spaltrissen beobachtet wurde (vergl. p. 67). In einem Erstarrungsprodukt mit 85 Mol.-% $CaCl_2$ ist dieses Salz in der Form dendritischer Skelette primär ausgeschieden. Die Einzelkristalle haben nicht mehr geradlinige Begrenzungen, sondern erinnern mit ihren abgerundeten Formen an die Individuen der Dendriten aus KCl, CuCl oder TlCl. Im Präparat mit 60 Mol.-% $CaCl_2$ tritt wieder das Doppelsalz D_{11} primär auf. Im Gegensatz zu den rechtwinkligen Querschnitten in den Dünnschliffen aus dem anderen Teilsystem, zeigt es hier nur runde, unregelmäßige Begrenzungen (Taf. I, 5). Bei 647° und der

Konzentration E' (68 Mol.-% $CaCl_2$) schneiden sich die Liquiduskurven C E und B E im eutektischen Punkte E. Die eutektische Grundmasse ist dementsprechend in allen Objekten aus diesem Teilsystem aus $CaCl_2$ und $TlCl . CaCl_2$ zusammengesetzt. Die undurchsichtige Komponente D_{11} ist zumeist in stengeligen Aggregaten vorhanden. In den Präparaten mit geringem Calciumchloridgehalt bildet sie bis 0,5 mm lange Dendriten. Es liegt also hier der Fall vor, daß eine Komponente des Eutektikums ungestört verzweigte Wachstumsformen bildet.

In den beiden Teilsystemen erfolgt die Kristallisation übereinstimmend nach Typus V, Grenzfall 1, bei dem die Komponenten im kristallisierten Zustande nicht mischbar sind.

Thalliumchlorür—Strontiumchlorid. (Tab. 8; Taf. I, 6: Fig. 17.)

Die Schmelztemperatur des Strontiumchlorids (872°) liegt ca. 150° höher als die Siedetemperatur von Thalliumchlorür. Geringe Mengen dieses Salzes erniedrigten aber schon die Schmelztemperatur des Strontiumchlorids so stark, daß merkliche Konzentrationsänderungen nicht festzustellen waren.

Tab. 8. **Thalliumchlorür—Strontiumchlorid.**

Versuchsmenge 35 g.

No.	Gehalt an $SrCl_2$		Beginn der primären Kristallisation °C	Eutektische Kristallisation		Peritektische Kristallisation	
	Mol.-%	Gew.-%		Beginn °C	Dauer Sek.	Beginn °C	Dauer Sek.
1	0	0	435	—	—	—	—
2	5	3,37	428	417	360	—	—
3	10	6,85	421	414	540	—	—
4	20	14,20	471	415	500	—	—
5	30	22,10	527	416	450	—	—
6	35	26,28	553	416	400	—	—
7	40	30,62	560	416	300	—	—
8	50	39,84	585	416	220	569	100
9	60	49,83	667	416	120	568	100
10	70	60,71	723	415	100	566	70
11	85	78,96	793	—	—	563	50
12	100	100	872	—	—	—	—

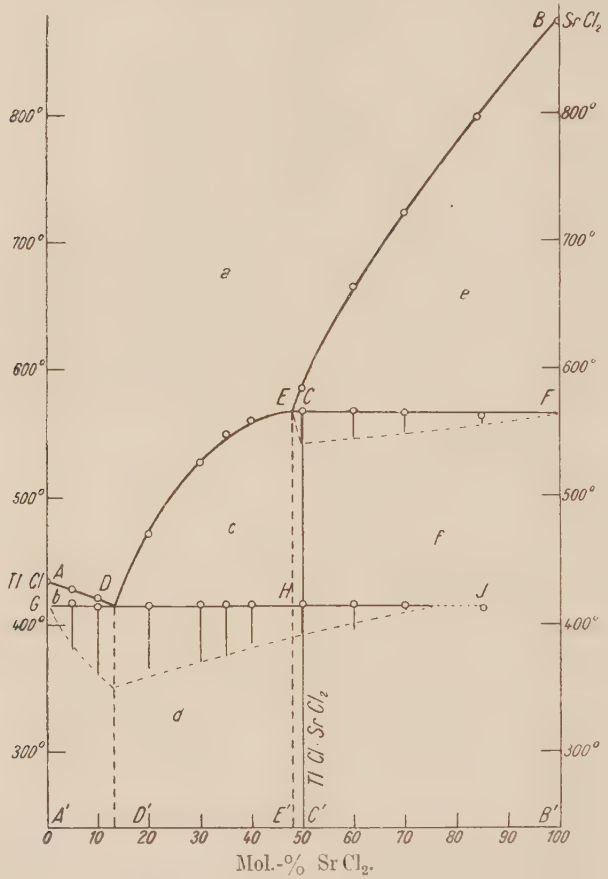


Fig. 17. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Thalliumchlorür—Strontiumchlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
Gleichgewichtsgebiete:
b — krist. Tl Cl und Schmelzen A'—D',
c = krist. Doppelsalz D_{11} und Schmelzen C'—D',
d = eutekt. Gemenge von Tl Cl und D_{11},
e = krist. $Sr Cl_2$ und Schmelzen B'—E',
f = peritekt. Gemenge von $Sr Cl_2$ und D_{11}.

Wie im System Tl Cl—$Mg Cl_2$ bildet sich auch hier eine neue Kristallart mit Spaltungstemperatur, das Doppelsalz Tl Cl . $Sr Cl_2$. Es ist jedoch dem Magnesiumsalz D_{12} nicht analog, da es die Komponenten in gleichen molekularen Mengen enthält. Doch stimmen die Kristallisationstypen dieser Systeme

überein. Die Übereinstimmung geht so weit, daß sie beide fast denselben Grenzfall darstellen, bei dem die Liquiduskurve B E der höherschmelzenden Komponente B in den Konzentrationspunkt C der Verbindung einmündet (Fig. 17). Im System mit Magnesiumchlorid beträgt die Differenz zwischen C und E etwa 3 Mol.-%, im System mit Strontiumchlorid nur 2 Mol.-%. Alles, was über den Kristallisationsverlauf in den Systemen Tl Cl -$MgCl_2$ und Cu Cl—K Cl gesagt wurde, gilt daher auch hier.

Das Doppelsalz Tl Cl . $SrCl_2$ ist in den Drusenräumen der Kristallisationsprodukte aus dem Konzentrationsgebiet D' E' in der Form von Bündeln gedrungener Prismen mit glänzenden Flächen anzutreffen. Ein Dünnschliff mit 30 Mol.-% $SrCl_2$ zeigt hauptsächlich die rhombischen Querschnitte solcher Prismen, die häufig pseudoperitektisch von einer Schicht Tl Cl umgeben sind. Wie Tl Cl . $CaCl_2$ scheint demnach auch Tl Cl . $SrCl_2$ bei der eutektischen Kristallisation mit einer geringen Unterkühlung zu kristallisieren. Neben rhombischen Querschnitten sind auch rechteckige Längsschnitte vorhanden. Es läßt sich nur die Achsenfigur eines optisch zweiachsigen Kristalls erzeugen. Einige Querschnitte löschen symmetrisch aus, die andern zu den Begrenzungen schief. Das Doppelsalz Tl Cl . $SrCl_2$ kristallisiert daher wahrscheinlich monoklin. Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv.

Die Dünnschliffe aus dem Intervall B' E' zeigen Strontiumchlorid in regulären Kristallgittern (Taf. I, 6). Die Umsetzung der Strontiumchloridkristalle mit der Schmelze zu D_{11} findet bei 569° statt. Diese Reaktion setzt zwar heftig ein, wird aber bald durch die entstehenden Doppelsalzschichten unterbrochen. Darauf beruht die Ausdehnung der eutektischen Geraden G H über die Konzentration C hinaus in das Gebiet des reinen Peritektikums. Im Einklang damit sind bei dem Dünnschliff mit 60 Mol.-% $SrCl_2$ in der peritektischen Grundmasse aus monoklinem D_{11} an einzelnen Stellen Einlagerungen von regulären Thalliumchlorürkriställchen zu beobachten.

Aus den Schmelzen mit 12,5 bis 47,5 Mol.-% $SrCl_2$ kristallisiert die Verbindung D_{11} primär. Dabei ändert sich die Zusammensetzung der flüssigen Phase entlang der Liquiduskurve E D, bis bei der eutektischen Temperatur 416° und der Konzentration mit 12,5 Mol.-% $SrCl_2$ im eutektischen Punkte D monoklines

Doppelsalz und reguläres Thalliumchlorür gleichzeitig kristallisieren. Die eutektische Grundmasse hat lamellaren Habitus. Die Komponenten D_{II} und Tl Cl sind deutlich voneinander zu unterscheiden. Während die vorwaltenden Thalliumchlorürkristalle die Lamellen aufbauen, bildet das Doppelsalz eine feinkörnige Zwischenklemmungsmasse. Im Konzentrationsintervall A′D′ kristallisiert Thalliumchlorür zuerst. Ein Dünnschliff mit 10 Mol.-% $SrCl_2$ enthält nur wenige kleine Einsprenglinge aus Tl Cl. Er beweist, daß diese Schmelze fast rein eutektisch kristallisierte.

Thalliumchlorür und Strontiumchlorid kristallisieren regulär. Gleichwohl bilden sie nicht Mischkristalle. Aus dem Diagramm ergibt sich im Gegenteil die Existenz zweier so weit ausgedehnter Mischungslücken, daß völlige Nichtmischbarkeit im kristallisierten Zustande angenommen werden kann.

Ein ähnliches Verhalten zeigen folgende Paare regulärer Chloride, deren Metalle mit Ausnahme des Thalliumchlorürs der ersten Gruppe des periodischen Systems angehören:

Li Cl —K Cl Li Cl —Rb Cl	S. Zemczuznyj und F. Rambach[1].
Li Cl —Tl Cl	C. Sandonnini und P. C. Aureggi[2].
Na Cl—Rb Cl Na Cl—Cs Cl	S. Zemczuznyj und F. Rambach[1].
Na Cl—Cu Cl	C. Sandonnini. P. de Cesaris[3]. E. Korreng.
Na Cl—Tl Cl	C. Sandonnini und P. C. Aureggi[2].
K Cl —Cu Cl	C. Sandonnini. G. Poma und G. Gabbi. P. de Cesaris[4]. E. Korreng.
K Cl —Ag Cl	S. Zemczuznyj[5].
Rb Cl—Ag Cl	C. Sandonnini und P. C. Aureggi[2].
Cu Cl—Tl Cl	C. Sandonnini[6].
Ag Cl—Tl Cl	C. Sandonnini und P. C. Aureggi[2].

[1] S. Zemczuznyj und F. Rambach, Zeitschr. f. anorg. Chem. **65**. 1910. 405, 407, 413, 420.

[2] C. Sandonnini und P. C. Aureggi, Rend. Acc. Linc. [5.] **20**. 2. 1911. 588.

[3] C. Sandonnini, ebenda [5.] **20**. 1. 1911. 457. — P. de Cesaris, ebenda 597. Vergl. p. 82.

[4] C. Sandonnini, ebenda 457. — G. Poma und G. Gabbi, ebenda 464. — P. de Cesaris, ebenda 597. Vergl. p. 85.

[5] S. Zemczuznyj, Zeitschr. f. anorg. Chem. **57**. 1908. 274.

[6] C. Sandonnini, ebenda 457.

Thalliumchlorür–Bariumchlorid. (Tab. 9; Fig. 18.)

Der Ausarbeitung des Diagramms stellten sich erhebliche Schwierigkeiten entgegen, die durch die große Differenz von 527° zwischen den Schmelztemperaturen der Komponenten verursacht wurden. Thalliumchlorür siedet schon ca. 236° unterhalb der Schmelztemperatur des Bariumchlorids, nämlich bei 719° bis 731°[1]. Außerdem scheint es im geschmolzenen Zustande unter Wärmezuführung dieses Salz nur langsam zu lösen. Deshalb dampften beim Schmelzen beträchtliche Mengen Tl Cl ab, woraus sich bei den Gemengen mit mehr als 20 Mol.-% $BaCl_2$ große Konzentrationsänderungen ergaben. Die Zusammensetzung des kristallisierten Tiegelinhaltes wurde daher nach der Beendigung der Versuche durch quantitative Analyse ermittelt.

Es gelang nicht, aus dem mittleren Gebiet des Diagramms eine ausreichende Anzahl brauchbarer Abkühlungskurven zu erhalten, weil sich die Zusammensetzung der Mischungen sehr schnell bis zu Konzentrationen in der Nähe des reinen Bariumchlorids verschob. Durch Aufnahme der Kurven von Mischungen bekannter Zusammensetzung, die nur bis auf ca. 700° erhitzt wurden, versuchte ich, wenigstens die unteren Effekte, insbesondere die Dauer von Haltezeiten festzustellen und Klarheit darüber zu gewinnen, ob sich außer A D (Fig. 18) noch andere Temperaturhorizontalen ausbilden. Sie gaben jedoch bei etwa 430° nur eine einzige Haltezeit an, deren Länge von A′ bis B′ stetig abnimmt.

Die Temperaturmessungen wurden ungünstig beeinflußt durch die Saigerung der kristallisierenden Schmelzen, die nicht durch Rühren eingeschränkt werden konnte, weil bei der Mehrzahl der Versuche der Ofen mit Asbest verstopft werden mußte.

Das Diagramm (Fig. 18) besteht nur aus der Liquiduskurve A C B, der von C ausgehenden Umwandlungshorizontalen, die den Übergang der regulären β-Modifikation dieses Chlorids in die monokline α-Modifikation anzeigt, und der Eutektikalen A D, die sich durch das ganze System erstreckt. Die Kurve A B weist wahrscheinlich bei C eine Unstetigkeit auf, die jedoch experimentell nicht festgelegt werden konnte.

Das Diagramm kann als ein Grenzfall des Typus V angesehen werden, bei dem sich der eutektische Punkt dem System-

[1] Th. Carnelley and Williams, Journ. Chem. Soc. **33**. 1878. 281.

Tab. 9. **Thalliumchlorür—Bariumchlorid.**
Versuchsmenge 35 g.

No.	Gehalt an $BaCl_2$		Beginn der primären Kristallisation	Umwandlungstemperatur	Eutektische Kristallisation	
	Mol.-%	Gew.-%	° C	° C	Beginn ° C	Dauer Sek.
1	0	0	435	—	—	—
2	7,5	6,59	563	—	429	600
3	15	13,31	642	—	430	530
4	25	22,48	687	—	431	500
5	40	36,70	?	—	430	410
6	52	48,96	843	—	430	300
7	70	66,99	?	—	426	190
8	81	78,76	942	929	429	150
9	93	92,04	?	?	426	50
10	98	97,71	953	925	423	Knick
11	100	100	962	925	—	—

punkt der Komponente A (Thalliumchlorür) so sehr angenähert hat, daß beide praktisch zusammenfallen (Fig. 11).

Analog vollzieht sich der Kristallisationsvorgang in folgenden binären Systemen:

	Differenz der Schmelztemp. der Komponenten
$MgCl_2$—$SnCl_2$ [1]	466°
$MgCl_2$—$ZnCl_2$ [1]	440
$CaCl_2$—$ZnCl_2$ [1]	503
$CaCl_2$—$SnCl_2$ [1]	532
$CdCl_2$—$ZnCl_2$ [2]	306,5
$PbCl_2$—$ZnCl_2$ [2]	239,5

Ausschlaggebend für das Auftreten der Halbform des Typus V ist überall die große Differenz der Schmelztemperaturen der Komponenten, da die Lage der eutektischen Punkte in erster Linie von diesen Temperaturen abhängig ist.

Längs B A scheidet sich bei sinkender Temperatur Bariumchlorid aus, und zwar längs B C reguläre β-, längs C A monokline α-Kristalle. Der Stabilitätswechsel beider Arten tritt bei 925 bis 930° ein. Der Endpunkt der Konzentrations-

[1] O. Menge, Zeitschr. f. anorg. Chem. **72**. 1911. 195, 191, 211, 212.
[2] G. Herrmann, ebenda **71**. 1911. 280, 282.

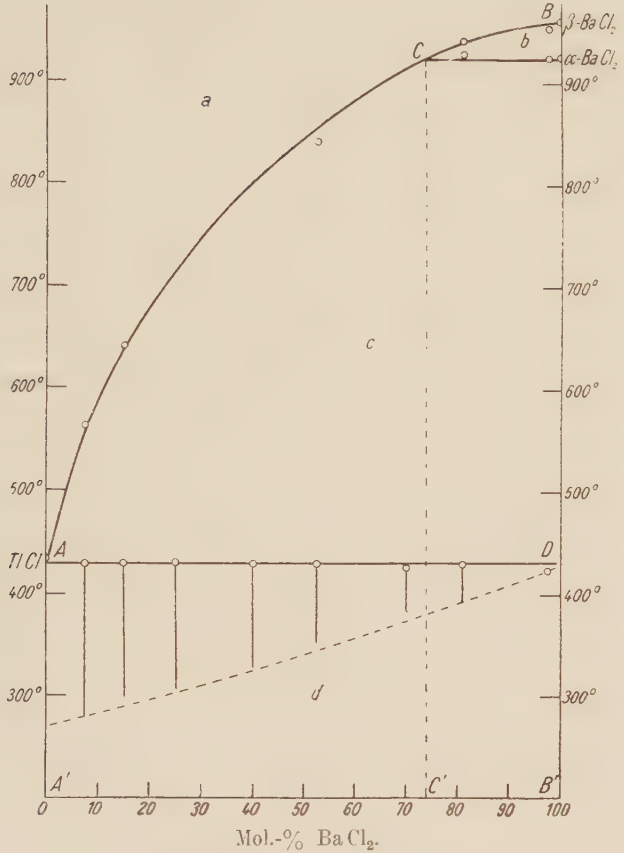


Fig. 18. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Thalliumchlorür—Bariumchlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
Gleichgewichtsgebiete:
b = reguläre β-Bariumchloridkristalle und Schmelzen B'—C',
c = monokline α-Bariumchloridkristalle und Schmelzen C'—A',
d = peritekt. Gemenge von α-$BaCl_2$ und TlCl.

änderung der flüssigen Phase liegt in A. Beim Beginn der Kristallisation von Thalliumchlorür ist daher die Gesamtmenge des Bariumchlorids quantitativ ausgeschieden. Die Zunahme der Dauer der Haltezeiten mit wachsendem Thalliumchlorürgehalt der Schmelzen bis zum Maximum in A' bestätigt diese Annahme.

Die Dünnschliffe entsprechen dem angegebenen Diagramm. Sie zeigen übereinstimmend in einer einheitlichen isotropen Grund-

masse monokline α-Bariumchloridkristalle als idiomorphe, stark lichtbrechende Einsprenglinge mit rhombischen oder sechsseitigen Querschnitten. Im Peritektikum macht sich an manchen Stellen Spannungsdoppelbrechung bemerkbar.

Thalliumchlorür–Zinkchlorid. (Tab. 10; Taf. II, 1; Fig. 19.)

Wegen der schnellen Hydratisierung der Zinkchloridstangen wurde beim Wägen nur eine Genauigkeit von zwei Dezimalstellen angestrebt. Die Wägungen wurden in einem geschlossenen Glaskasten ausgeführt, der sich als Exsikkator verwenden ließ. In einer Seitenwand des Kastens befand sich eine Öffnung mit einem verschnürbaren Lederstulp, durch den eine Hand eingeführt werden konnte. Durch Abschätzen der Längen der Zinkchloridstangen konnte in den meisten Fällen die berechnete Gewichtsmenge $ZnCl_2$ auf einmal in das mitgewogene Schmelzrohr getan werden. Um die Erhitzungsdauer abzukürzen, wurden die beschickten Schmelzrohre in den bereits auf ca. 100° vorgewärmten Ofen gesetzt. Die Abkühlungsgeschwindigkeit wurde dadurch vergrößert, daß der kalte Luftstrom eines Gebläses von unten her gegen den Ofen geleitet wurde.

Ein Aufschäumen der geschmolzenen Substanz bei 400°, das O. Menge bemerkte und auf Wasser- und Chlorabgabe zurückführte, fand in keinem Falle statt. Die einzigen Anzeichen, die auf solche Exhalationen hindeuteten, bestanden bei einigen Schmelzen in wenigen Gasblasen, die an der Oberfläche schwammen und sich dort bis zum Beginn der primären Kristallisation hielten. Die Abkühlungskurven der Mischungen mit mehr als $66\frac{2}{3}$ Mol.-% $ZnCl_2$ wiesen bei den ersten Aufnahmen eine wechselnde Anzahl von zwei oder drei primären thermischen Effekten bei verschiedenen Temperaturen oberhalb der eutektischen Kristallisation auf. Erst nach mehrmaligem Aufschmelzen waren die Mischungen so homogen geworden, daß Konstanz zutage trat. Dabei verschwanden die obersten, in der Nähe der Schmelztemperatur des reinen Zinkchlorids liegenden Knickpunkte der Kurven. — Obwohl durch mehrmaliges Erwärmen und langes Erhitzen der Schmelzen anscheinend zuverlässige thermische Daten gewonnen wurden, erschien es doch zweckmäßig, die Ergebnisse der thermischen Analyse durch Beobachtung der Änderung von optischen

Eigenschaften dünner Schichten kristallisierender Schmelze zu unterstützen. Für diese Versuchsreihe wurde ein Ofen aus Chamotte benutzt, in dem sich die zwischen zwei Deckgläser eingeschmolzene Schicht von Untersuchungsmaterial mittels eines Teclubrenners verflüssigen ließ. Bei der Abkühlung konnten dann die Kristallisationsvorgänge mit einem horizontal gestellten Mikroskop durch eine Durchbohrung hindurch verfolgt werden. Die Temperaturen wurden wieder thermoelektrisch gemessen. So wurde nicht allein die Annahme bestätigt, daß die Kurven mit der geringsten Zahl von thermischen Effekten allein gültig seien, sondern es wurde auch die Bedeutung der Kurve QP aufgeklärt, die sich fast horizontal vom reinen Zinkchlorid bis zur Konzentration Tl Cl 60, $Zn Cl_2$ 40 Mol.-% in das Diagramm erstreckt (Fig. 19).

Da das geschmolzene Zinkchlorid noch Wasser enthält, das durch Erhitzen nicht vertrieben werden kann, so muß bei Wärmeentziehung eine Temperatur erreicht werden, bei der Kondensation des Wasserdampfes und gleichzeitig damit auch Hydratbildung erfolgt. Diese Vorgänge sind mit positiven

Tab. 10. **Thalliumchlorür—Zinkchlorid.**

Versuchsmenge 25 g.

No.	Gehalt an $Zn Cl_2$		Beginn der primären Kristallisation	Eutektische Kristallisation		Beginn der Hydratbildung
	Mol.-%	Gew.-%	° C	Beginn ° C	Dauer Sek.	° C
1	0	0	435	—	—	—
2	10	5,95	403	332	180	—
3	17,5	10,77	370	334	280	—
4	25	15,95	339	336	340	—
5	30	19,61	343	334	200	—
6	33,33	22,15	352	—	—	—
7	40	27,51	332	193	70	170
8	50	36,27	234	191	220	174
9	58	44,01	216	193	150	176
10	66,66	53,23	226	—	—	162
11	75	63,07	244	214	260	—
12	80	69,48	259	215	180	161
13	85	76,33	269	214	150	156
14	93	88,32	272	211	40	158
15	100	100	275	—	—	—

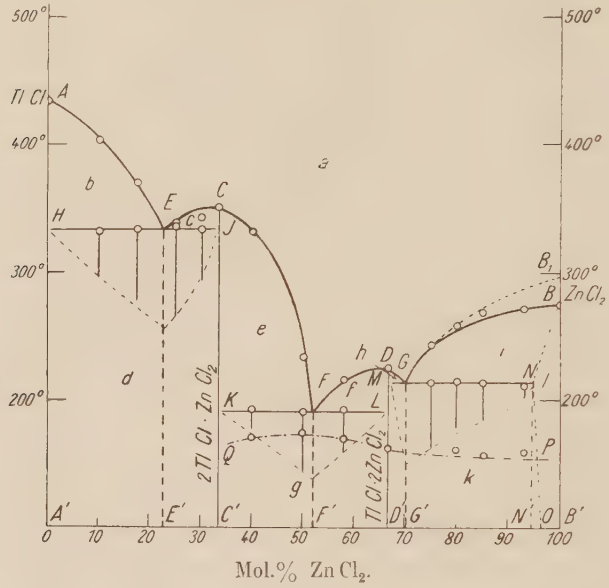


Fig. 19. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Thalliumchlorür—Zinkchlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
l = Existenzgebiet der Mischkristalle B′ N′.

Gleichgewichtsgebiete:

b = krist. Tl Cl und Schmelzen A′—E′,
c = krist. D_{21} und Schmelzen C′—E′,
d = eutekt. Gemenge aus Tl Cl und D_{21},
e = krist. D_{21} und Schmelzen C′—F′,
f = krist. D_{12} und Schmelzen D′—F′,
g = eutekt. Gemenge aus D_{21} und D_{12},
h = krist. D_{12} und Schmelzen D′—G′,
i = Mischkristalle B′—N′ und Schmelzen B′—G′,
k = eutekt. Gemenge aus D_{12} und Grenzmischkristallen N′.

Wärmetönungen verbunden. Mit dem Mikroskop war festzustellen, daß bei den Temperaturen der Kurve Q P auf den Wänden der Blasenräume in den Präparaten zahlreiche stark doppeltbrechende, prismatische Kristalle eines Hydrats entstanden, während alles übrige unverändert blieb. Es unterliegt daher wohl keinem Zweifel, daß Q P eine Hydratationskurve darstellt. Die Kristallisationsprodukte mit weniger als $33\frac{1}{3}$ Mol.-% Zinkchlorid waren nicht mehr hygroskopisch.

Aus dem Diagramm (Fig. 19) ergibt sich die Existenz der Doppelsalze $2\,TlCl\,.\,ZnCl_2$ (D_{21}) und $TlCl\,.\,2\,ZnCl_2$ (D_{12}), die ohne Spaltung bei 352° bezw. 226° schmelzen.

Die Verbindung D_{21} ist hexagonal mit positivem Charakter der Doppelbrechung. Im Konzentrationsintervall E' F' (24 bis 53 Mol.-% $ZnCl_2$) tritt sie als primäre Ausscheidung auf und kristallisiert bei 334° eutektisch neben regulärem Thalliumchlorür, bei 193° eutektisch neben $TlCl\,.\,2\,ZnCl_2$. Die eutektischen Punkte E und F liegen bei Konzentrationen mit 24 bezw. 53 Mol.-% $ZnCl_2$.

Die Verbindung D_{12} ist regulär und scheidet sich in dem Gebiet F' G' (53 bis 71 Mol.-% $ZnCl_2$) primär aus. Bei schwacher Vergrößerung sieht die Kristallschicht des Präparates aus D_{12} einheitlich aus. Bei starker Vergrößerung wird sie in ein Gittergerüst aufgelöst, das aus rechtwinklig zueinander angeordneten längeren Leisten und einem unter 45° eingefügten feineren Zwischengebälk besteht. Auch die Spaltrisse, die den Richtungen der Leisten folgen, verlaufen parallel zueinander oder treffen sich unter rechten Winkeln.

Werden die hexagonalen Chloride $ZnCl_2$ und D_{21}, bei denen der Charakter der Doppelbrechung mit entgegengesetztem Vorzeichen versehen ist, in gleichen molekularen Mengen zusammengeschmolzen, so kristallisiert die Schmelze restlos als reguläres Doppelsalz $TlCl\,.\,2\,ZnCl_2$ (D_{12}).

Da D_{21} und D_{12} unzersetzt schmelzen, läßt sich das System in die drei Teilsysteme

$TlCl$—$2\,TlCl\,.\,ZnCl_2$ (S_1), $2\,TlCl\,.\,ZnCl_2$—$TlCl\,.\,2\,ZnCl_2$ (S_2) und $TlCl\,.\,2\,ZnCl_2$—$ZnCl_2$ (S_3)

zerlegen, in denen die Kristallisationen übereinstimmend nach Typus V erfolgen. S_1 und S_2 bieten weitere Beispiele für den Grenzfall, bei dem die Komponenten im kristallisierten Zustand nicht mischbar sind. Im Teilsystem S_3 läßt sich dagegen Mischbarkeit auch im kristallisierten Zustande auf der Seite des Zinkchlorids vermuten.

Teilsystem S_1. — Aus den Kristallisationsprodukten dieses Systems ließen sich für die mikroskopische Untersuchung Dünnschliffe herstellen, die reguläre Thalliumchlorürkristalle (Taf. II, 2) und hexagonales Doppelsalz D_{21} in einer grobkörnigen eutektischen Grundmasse aus diesen Kristallarten erkennen lassen.

Teilsystem S_2. — Das hygroskopische Material der Schmelzen dieses Systems war nicht zur Herstellung von Dünnschliffen geeignet. Deshalb wurden nach dem zweiten, früher angegebenen Verfahren Präparate zur mikroskopischen Untersuchung angefertigt. Ein Präparat mit 40 Mol.-% $ZnCl_2$ zeigt das Doppelsalz D_{21} in wurmartig verschlungenen Formen als primäre Ausscheidung in einem Eutektikum, zu dessen Bestandteilen isotropes D_{12} gehört. Im Präparat mit 30 Mol.-% sind die Strukturelemente der eutektischen Grundmasse deutlicher zu unterscheiden. Die gleichfalls aus D_{21} bestehenden Einsprenglinge haben einen viel geringeren Anteil an der Flächenerfüllung. Dasselbe Eutektikum ist auch in dem Präparat mit 60 Mol.-% $ZnCl_2$ zu sehen, bei dem die primär ausgeschiedene Kristallart jedoch optisch isotrop ist (D_{12}).

Teilsystem S_3. — In diesem System wird durch vermehrten Zusatz von Thalliumchlorür oder durch relative Anreicherung der Schmelze an dieser Komponente beim Auskristallisieren von $ZnCl_2$ die Schmelztemperatur des Zinkchlorids entlang der Kurve B G bis zu 214° bei der Konzentration G' (71 Mol.-% $ZnCl_2$) erniedrigt. Auffallend ist die geringe Schmelztemperaturerniedrigung, die $ZnCl_2$ anfänglich durch Beimengungen von TlCl erfährt. Der wenig steile Abfall der Kurve B G ist wahrscheinlich auch auf den Wassergehalt der Schmelzen zurückzuführen. Setzt man nämlich die von H. S. Schultze[1] gefundene Schmelztemperatur des völlig entwässerten Zinkchlorids von 297° in das Diagramm ein, so ändert sich der Abfall der Liquiduskurve (B_1 G) gleichmäßiger. Wird die Konzentration des Doppelsalzes D_{12} durch Zusatz von Zinkchlorid geändert, so erfolgt die Schmelztemperaturerniedrigung dieser Verbindung längs D G gleichfalls bis zu 214°.

Aus der Länge der eutektischen Haltezeiten, die in N verschwinden, ergibt sich, daß Zinkchlorid mit geringen Mengen von Thalliumchlorür Mischkristalle bildet. Im eutektischen Punkte G kristallisieren demnach das Doppelsalz D_{12} und die Grenzmischkristalle N ($ZnCl_2$ 96 Mol.-%) gleichzeitig. Die Präparate aus den Schmelzen mit 75, 80, 85 und 93 Mol.-% $ZnCl_2$ lassen mit Sicherheit eine eutektische Grundmasse nicht erkennen, doch muß ihr Vorhandensein auf Grund der subjektiven

[1] H. S. Schultze, Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**. 1899. 338.

Befunde am Ofen zur Beobachtung der Änderung von optischen Eigenschaften und der unverkennbaren Ausbildung der eutektischen Geraden M N angenommen werden. Das Eutektikum scheint in äußerst feiner Verteilung zwischen die primär ausgeschiedenen Mischkristalle eingelagert zu sein, die bei allen diesen Präparaten zu Sphärokristallen aggregiert auftreten. Die Sphärokristalle aus Individuen der Grenzmischkristalle N unterscheiden sich durch ihr gröberes Gefüge von denen aus reinem Zinkchlorid. Mit der Zunahme des Thalliumchlorürgehaltes wird es um so gröber und schließlich treten unter den Elementarkristallen auch verzweigte Wachstumsformen auf.

Thalliumchlorür—Cadmiumchlorid. (Tab. 11; Taf. II, 3; Fig. 20.)

Das flüssige Gemisch, in dem die Komponenten Thalliumchlorür und Cadmiumchlorid im molekularen Mengenverhältnis von 1 : 1 vorhanden sind, kristallisiert bei 436° einheitlich wie ein reiner Stoff.

Im System $Tl\,Cl$—$Cd\,Cl_2$ tritt demnach die Verbindung $Tl\,Cl\,.\,Cd\,Cl_2$ (D_{11}) mit einem echten Schmelzpunkt bei 436° auf. In den Drusenhohlräumen der kristallisierten Schmelzen aus dem

Tab. 11. **Thalliumchlorür—Cadmiumchlorid.**
Versuchsmenge 30 g.

No.	Gehalt an $Cd\,Cl_2$		Beginn der primären Kristallisation	Eutektische Kristallisation	
	Mol.-%	Gew.-%	° C	Beginn ° C	Dauer Sek.
1	0	0	435	—	—
2	10	7,84	400	315	330
3	20	16,06	325	314	600
4	30	24,70	374	315	520
5	40	33,79	423	315	270
6	50	43,36	436	—	—
7	60	53,45	422	407	450
8	70	64,11	449	408	600
9	80	75,38	510	408	420
10	90	87,33	553	408	220
11	97,5	96,76	573	407	100
12	100	100	578	—	—

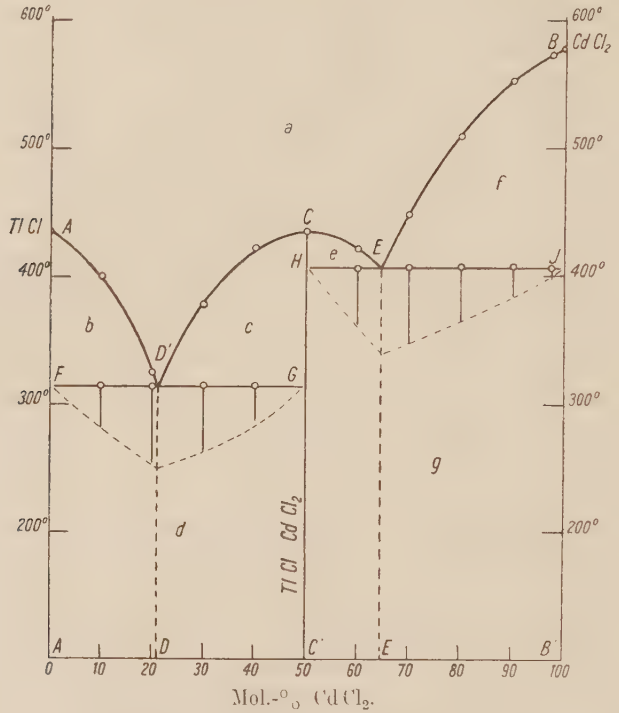


Fig. 20. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Thalliumchlorür—Cadmiumchlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
Gleichgewichtsgebiete:
b = krist. Tl Cl und Schmelzen A'—D',
c = krist. Doppelsalz D_{11} und Schmelzen C'—D',
d = eutekt. Gemenge aus Tl Cl und D_{11},
e = krist. Doppelsalz D_{11} und Schmelzen C'—E',
f = krist. $CdCl_2$ und Schmelzen B'—E',
g = eutekt. Gemenge aus $CdCl_2$ und D_{11}.

mittleren Konzentrationsgebiet des Systems bildet sie sich frei in der Gestalt von dünnen, farblosen, glänzenden Prismen aus.

Durch die dem Doppelsalz D_{11} zugeordnete Ordinate C C' (Fig. 20) wird das System in zwei Teilsysteme Tl Cl—Tl Cl . $CdCl_2$ (S_1) und Tl Cl . $CdCl_2$—$CdCl_2$ (S_2) zerlegt.

Im Teilsystem S_1 erniedrigt vermehrter Zusatz von Cadmiumchlorid die Schmelztemperatur des reinen Thalliumchlorürs entlang der Liquiduskurve A D, vermehrter Zusatz von Thalliumchlorür diejenige der Verbindung D_{11} längs der Kurve C D bis zur

eutektischen Temperatur 315°. Der Schnittpunkt der Kurven A D und C D, auf denen kristallisiertes Thalliumchlorür oder Doppelsalz D_{11} im monovarianten Gleichgewicht mit flüssigen Schmelzen stehen, ist der eutektische Punkt D mit der Konzentration Tl Cl 78, $Cd Cl_2$ 22 Mol.-%. Die Mischbarkeit der Komponenten dieses Teilsystems im kristallisierten Zustand ist so gering, daß Soliduskurven oder, was auf dasselbe hinauskommt, Existenzgebiete von Mischkristallen in den randlichen Teilen des Diagramms nicht angegeben werden können.

Die Dünnschliffe aus den Erstarrungsprodukten mit 10 und 20 Mol.-% $Cd Cl_2$ enthalten isotrope Einsprenglinge von Thalliumchlorür in einer eutektischen Grundmasse, die sich u. d. M. in strahlig angeordnete Kristallite einer anisotropen Komponente (D_{11}) und eine in Zwischenlagen vorkommende isotrope Komponente (Tl Cl) auflösen läßt. Dasselbe Eutektikum ist auch in den Dünnschliffen mit 30 und 40 Mol.-% $Cd Cl_2$ vorhanden. Die primär ausgeschiedene doppeltbrechende Kristallart D_{11} zeigt sich im Gegensatz zu den runden Schnitten aus den regulären Thalliumchlorürkristallen vorwiegend in sechsseitigen Komplexen. Doch sind auch sehr verzerrte Formen mit allen Übergängen zu Längsschnitten aus Prismen vorhanden (Taf. II, 3). In Schnitten annähernd senkrecht zur c-Achse konnte die Interferenzfigur eines optisch zweiachsigen Kristalls mit kleinem Achsenwinkel beobachtet werden. Da die Kristalle zur Längserstreckung gerade auslöschen, so kristallisiert das Doppelsalz $Tl Cl . Cd Cl_2$ wahrscheinlich rhombisch.

Im Teilsystem S_2 wurde durch vermehrten Zusatz von Thalliumchlorür eine Schmelztemperaturerniedrigung des Cadmiumchlorids längs B E hervorgebracht. Die Liquiduskurve C E gibt die Schmelztemperaturerniedrigung des Doppelsalzes D_{11} durch Vergrößerung des Cadmiumchloridgehaltes der Schmelzen an. Der eutektische Punkt E, in dem sich B E und C E schneiden, liegt bei 408° und einer Konzentration mit 65 Mol.-% $Cd Cl_2$.

Aus den an Cadmiumchlorid sehr reichen Kristallisationsprodukten ließen sich der blätterigen Ausbildung der großen Einsprenglinge und ihrer guten Spaltbarkeit wegen Dünnschliffe nicht herstellen. Ein Dünnschliff mit 70 Mol.-% bewies, daß hexagonales Cadmiumchlorid von glimmerähnlichem Habitus primär ausgeschieden wurde.

Dieselben Kristallformen fand O. Menge[1] bei der Bearbeitung des Systems $MgCl_2$-$CdCl_2$. Er ordnete das Cadmiumchlorid der rhomboedrischen Hemiedrie des hexagonalen Systems zu, weil er bei der Hydratbildung während der Verwitterung des Salzes Ätzhügel beobachtete, die von gleichseitigen Dreiecken begrenzt wurden (vergl. p. 73).

Die Einsprenglinge im Dünnschliff mit 60 Mol.-% $CdCl_2$ gleichen vollkommen denen in den Objekten mit 30 und 40 Mol.-% $CdCl_2$. Längs C E kristallisiert demnach im Teilsystem S_2 das Doppelsalz D_{11}. Auch in S_2 ist wie in S_1 eine Mischbarkeit der Komponenten im kristallisierten Zustande nicht festzustellen.

Das Kristallisationsschema des Gesamtsystems kann daher als eine Kombination aus dem Grenzfall des Typus V aufgefaßt werden, bei dem die Mischfähigkeit der Komponenten im kristallisierten Zustande unmerklich ist.

Die gelblichen, glänzenden Kristallisationsprodukte des Systems verwittern an der Luft, wahrscheinlich durch die Bildung des Monohydrats $CdCl_2 . H_2O$. Je reicher sie an Thalliumchlorür sind, desto widerstandsfähiger sind sie gegen den Einfluß der Luftfeuchtigkeit. Mit der Zunahme des Cadmiumchloridgehalts verlieren sie ihre Härte, werden nach den Basisflächen der großen Cadmiumchlorideinsprenglinge leicht spaltbar und zerfallen außerordentlich schnell, wenn sie ungeschützt aufbewahrt werden.

Thalliumchlorür–Zinnchlorür. (Tab. 12; Taf. II, 4; Fig. 21.)

Die Differenz zwischen den Schmelztemperaturen von Thalliumchlorür (435°) und Zinnchlorür (241°) beträgt nur 194°. Deshalb konnten die Versuche so geleitet werden, daß Substanzverluste und Konzentrationsverschiebungen ausblieben. Es wurden jedesmal 25 g geschmolzen mit Ausnahme bei den Schmelzen mit 7,5 und 15 Mol.-% $SnCl_2$, bei denen die Versuchsmenge 20 g betrug. Alle Ablesungen wurden erst bei 100° abgebrochen. Die geringen Abkühlungsgeschwindigkeiten ließen sich mit Hilfe eines Gebläses vergrößern.

Die Kurve der gegenseitigen Schmelztemperaturerniedrigung der Stoffe Tl Cl und $SnCl_2$ hat bei den Konzentrationen mit 25 und

[1] O. Menge, Zeitschr. f. anorg. Chem. **72**. 1911. 195.

Tab. 12. **Thalliumchlorür—Zinnchlorür.**
Versuchsmenge 25 (20) g.

No.	Gehalt an $SnCl_2$		Beginn der primären Kristallisation	Eutektische Kristallisation	
	Mol.-%	Gew.-%	° C	Beginn ° C	Dauer Sek.
1	0	0	435	—	—
2	7,5	6,04	403	299	110
3	15	12,28	351	299	240
4	25	20,91	310	—	—
5	33,33	28,40	293	235	170
6	45	39,35	242	233	240
7	50	44,23	244	—	—
8	62,5	56,93	222	179	230
9	80	76,03	206	178	270
10	95	93,78	235	178	50
11	100	100	241	—	—

50 Mol.-% $SnCl_2$ Maxima (Fig. 21). Aus dem Schmelzfluß kristallisieren demnach die beiden Verbindungen $3\,TlCl\,.\,SnCl_2$ (D_{31}) und $TlCl\,.\,SnCl_2$ (D_{11}).

Das Doppelsalz D_{31} schmilzt bei 310°, D_{11} bei 244°. Die Ordinaten C C′ und D D′ teilen das Gesamtdiagramm in drei Teildiagramme:

$TlCl$—$3\,TlCl\,.\,SnCl_2$ (S_1), $3\,TlCl\,.\,SnCl_2$—$TlCl\,.\,SnCl_2$ (S_2) und $TlCl\,.\,SnCl_2$ (S_3),

in denen der Kristallisationsverlauf übereinstimmend nach Typus V, Grenzfall, erfolgt. Wie aus der Abnahme der eutektischen Haltezeiten auf der Zinnchlorürseite des Teildiagramms S_3 hervorgeht, scheint das Doppelsalz D_{11} mit $SnCl_2$ im kristallisierten Zustande beschränkt mischbar zu sein. In den Teildiagrammen S_1 und S_2 sind keine Anzeichen für Mischkristallbildung vorhanden.

Das Doppelsalz $3\,TlCl\,.\,SnCl_2$ kristallisiert in E bei 299° und der Konzentration mit 20,5 Mol.-% $SnCl_2$ eutektisch neben Thalliumchlorür. Die eutektische Temperatur im Teilsystem S_2 liegt bei 234°; die dazugehörige Konzentration enthält 42,5 Mol.-% $SnCl_2$ (F). Für das Teildiagramm S_3 sind die Daten des eutektischen Punktes G 178° und 70,5 Mol.-% $SnCl_2$.

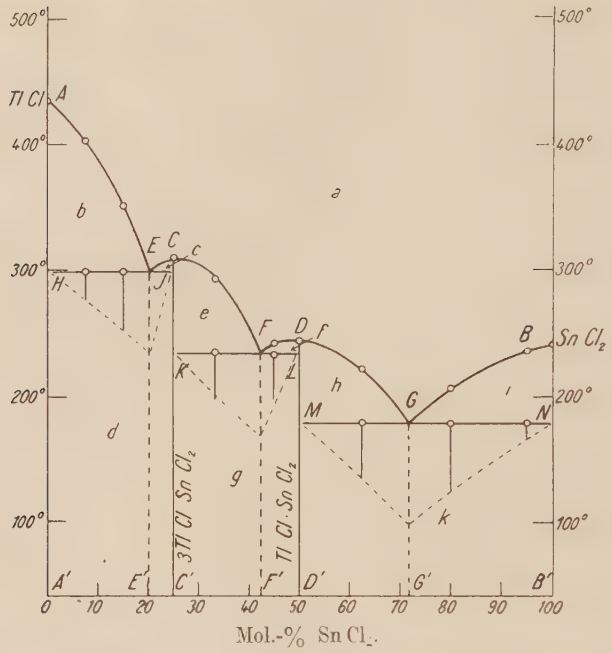


Fig. 21. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Thalliumchlorür—Zinnchlorür.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
Gleichgewichtsgebiete:
b = krist. Tl Cl und Schmelzen A'—E',
c = krist. Doppelsalz D_{31} und Schmelzen C'—E',
d = eutekt. Gemenge aus Tl Cl und D_{31},
e = krist. Doppelsalz D_{31} und Schmelzen C'—F',
f = krist. Doppelsalz D_{11} und Schmelzen D'—F',
g = eutekt. Gemenge aus D_{31} und D_{11},
h = krist. Doppelsalz D_{11} und Schmelzen D'—G',
i = krist. $Sn Cl_2$ und Schmelzen B'—G',
k = eutekt. Gemenge aus $Sn Cl_2$ und D_{11}.

Die flüssigen Schmelzen sind intensiv gelb. Beim Kristallisieren geht diese Farbe in ein schmutziges Grau über. Gleichzeitig damit treten zahlreiche Spaltrisse auf. Die geringe Verbandsfestigkeit der Kristallisationsprodukte gestattet kaum, brauchbare Dünnschliffe herzustellen. Deshalb wurden auch hier für die kristallographische Untersuchung Präparate angefertigt wie beim System mit Zinkchlorid. Die Präparate mit 25 und 50 Mol.-% $Sn Cl_2$ lassen im Gegensatz zu allen übrigen einheitliche

Kristallisationen erkennen. Die Existenz der Verbindungen D_{31} und D_{11} ist daher auch mikroskopisch erwiesen.

Beide Doppelsalze sind optisch zweiachsig mit positivem Charakter der Doppelbrechung. Sie gehören wahrscheinlich dem rhombischen System an. In dem Präparat aus der Verbindung D_{11} fallen die rechteckig begrenzten Blasenräume auf.

In den übrigen Präparaten, in denen eutektische Kristallisation stattfand, haben die primären und die eutektischen Ausscheidungen an der Flächenerfüllung den Anteil, den sie nach den Angaben des Diagramms haben müssen.

Im Teilsystem S_3 bilden die primär ausgeschiedenen Kristalle gitterartige Wachstumsformen (Taf. II, 4). Bei stärkerer Vergrößerung kann die eutektische Grundmasse zwischen den Kristallgittern in ihre beiden Komponenten aufgelöst werden.

Das System $TlCl$—$SnCl_2$ bietet ein weiteres Beispiel für den bei $TlCl$—$ZnCl_2$ zum ersten Male hervorgetretenen Fall, daß die Schmelzkurve eines gleichionigen Salzpaares zwei offene Maxima aufweist.

Thalliumchlorür—Bleichlorid. (Tab. 13: Taf. II, 5 u. 6; Fig. 22.)

Bei der thermischen Untersuchung dieses Systems traten keine Schwierigkeiten hervor, da das Intervall zwischen den Schmelztemperaturen der Komponenten nur 72° beträgt und beide in einer indifferenten Atmosphäre unzersetzt und ohne merkliche Verluste durch Sublimation schmelzen. Infolge der geringen Abweichung der Molekulargewichte ($TlCl$ = 239,46, $PbCl_2$ = 278,02) tritt auch eine Saigerung nicht auf. Günstig für den präzisen Eintritt und die scharfe Ausbildung der thermischen Effekte ist die geringe Viskosität der schmelzflüssigen Mischungen. Nur bei den primären Kristallisationen aus den Schmelzen mit 80 und 90 Mol.-% $PbCl_2$ fanden Unterkühlungen bis zu 6° statt. Sie konnten indessen durch schnelles Rühren und Impfen bei hinreichender Annäherung der Temperatur an die zu erwartenden Ausscheidungstemperaturen unterdrückt werden.

Die Kurve der primären Ausscheidungen weist gleichfalls zwei Maxima auf, die bei den Konzentrationen mit 25 und

$66\frac{2}{3}$ Mol.-% $PbCl_2$ liegen. Mithin kristallisieren aus dem Schmelzfluß die beiden Verbindungen $3\,TlCl\,.\,PbCl_2$ (D_{31}) und $TlCl\,.\,2\,PbCl_2$ (D_{12}). Die Schmelztemperaturen sind 407 und 435° (Fig. 22).

Sämtliche Kristallisationsprodukte, in denen die Doppelsalze primär zur Ausscheidung gelangen, enthalten Drusenhohlräume mit aufgewachsenen Kristallen. D_{12} tritt in Säulen aus zahlreichen aufeinandergesetzten rötlichen Oktaedern mit glänzenden Flächen auf, D_{31} dagegen in großen farblosen Dendriten, deren Äste in drei Ebenen liegen und so dicht gestellt sind, daß sie geschlossene Flächen bilden.

Die Verbindung D_{31} kristallisiert hexagonal mit positivem Charakter der Doppelbrechung. Ihr besonderes Erkennungsmerkmal in den Dünnschliffen ist eine an die Albitlamellierung der Plagioklase erinnernde, polysynthetische Verzwillingung (Taf. II, 5). Von den kristallographischen Eigenschaften des Doppelsalzes D_{12} konnte nur ermittelt werden, daß es optisch zweiachsig ist und gleichfalls positiven Charakter der Doppelbrechung hat.

Tab. 13. **Thalliumchlorür—Bleichlorid.**

Versuchsmenge 40 g.

No.	Gehalt an $PbCl_2$		Beginn der primären Kristallisation	Eutektische Kristallisation	
	Mol.-%	Gew.-%	° C	Beginn ° C	Dauer Sek.
1	0	0	435	—	—
2	10	11,43	406	388	360
3	20	22,50	402	387	240
4	25	27,90	407	—	—
5	30	33,23	403	377	40
6	40	43,63	385	378	380
7	50	53,73	407	378	270
8	60	63,52	432	377	100
9	66,66	69,90	435	—	—
10	70	73,04	434	427	140
11	80	82,28	447	428	420
12	90	91,27	479	426	200
13	100	100	500	—	—

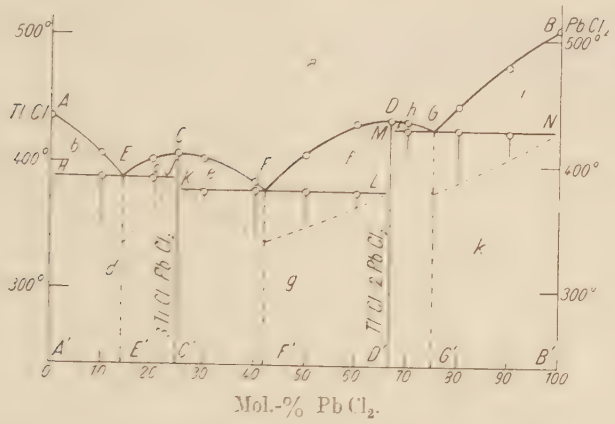


Fig. 22. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Thalliumchlorür—Bleichlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
Gleichgewichtsgebiete:
b = krist. Tl Cl und Schmelzen A'—E',
c = krist. Doppelsalz D_{31} und Schmelzen C'—E',
d = eutekt. Gemenge aus Tl Cl und D_{31},
e = krist. Doppelsalz D_{21} und Schmelzen C'—F',
f = krist. Doppelsalz D_{12} und Schmelzen D'—F',
g = eutekt. Gemenge aus D_{31} und D_{12},
h = krist. Doppelsalz D_{12} und Schmelzen D'—G',
i = krist. $Pb Cl_2$ und Schmelzen B'—G',
k = eutekt. Gemenge aus $Pb Cl_2$ und D_{12}.

Die den Konzentrationen der Doppelsalze entsprechenden Ordinaten C C' und D D' (Fig. 22) zerlegen das System in die drei Teilsysteme

Tl Cl—3 Tl Cl . $Pb Cl_2$ (S_1), 3 Tl Cl . $Pb Cl_2$—Tl Cl . 2 $Pb Cl_2$ (S_2) und Tl Cl . 2 $Pb Cl_2$—$Pb Cl_2$ (S_3),

in denen die Kristallisationsvorgänge übereinstimmend nach Typus V vor sich gehen. Es liegt überall der Grenzfall der Nichtmischbarkeit der Komponenten im kristallisierten Zustande vor.

Die Kurvenäste A E, C E, D G stellen die Schmelztemperaturerniedrigungen der Stoffe Tl Cl, D_{31} und D_{12} dar, wenn in den binären Mischungen die Menge des $Pb Cl_2$ zunimmt. Ebenso geben die Kurven C E, D F und B G die Schmelztemperaturerniedrigung von D_{31}, D_{12} und $Pb Cl_2$ an, wenn diese Salze im schmelzflüssigen Zustande mit zunehmenden Mengen von Tl Cl versetzt werden.

oder wenn sich die Schmelzen durch Ausscheidung der einen Komponente an der anderen des betreffenden Teilsystems anreichert.

Die Schnittpunkte der Kurvengruppen A E, C F, D G und C E, D F, B G sind die eutektischen Punkte E, F, G. Die eutektischen Daten sind für das Teilsystem S_1 388° und 13 Mol.-% $PbCl_2$, für S_2 378° und 42,5 Mol.-% $PbCl_2$, für S_3 427° und 76 Mol.-% $PbCl_2$.

Die kristallographische Untersuchung ergab, daß sich die eutektische Grundmasse in den drei Teilsystemen jedesmal aus zwei Komponenten zusammensetzt. In S_1 besteht sie aus einem Gemenge von isotropen und anisotropen Kristallen (Tl Cl und D_{31}), die die Zwischenräume zwischen großen regulären Thalliumchlorürkristallen (Taf. II, 6) oder Doppelsalzeinsprenglingen ausfüllen. Die Dünnschliffe aus S_2 und S_3 zeigen nur doppeltbrechende Kristallarten. In S_1 ist die eutektische Grundmasse grobkörnig, in S_2 lamellar. Die Lamellen sind aus rhombischen Bleichloridkriställchen aufgebaut, während das Doppelsalz D_{12} in Körnern eingelagert ist. Die Einsprenglinge bestehen, wie das Diagramm es erfordert, in S_2 aus D_{31} und D_{12}, in S_3 aus D_{12} und $PbCl_2$.

IV. Zusammenfassung.

1. Es wurde ein Ofen mit Schutzglocke konstruiert, um Salze in einer indifferenten Atmosphäre zu schmelzen und ohne Einschränkung des automatischen Rührens kristallisieren zu lassen.

2. Für die Schmelz- und Umwandlungstemperaturen einer Reihe von Chloriden wurden durch Aufnahme von Abkühlungskurven die in Tab. 14 angegebenen Werte ermittelt.

3. Es wurden untersucht die binären Systeme aus Cuprochlorid und den Chloriden der Alkalimetalle Lithium, Natrium und Kalium, sowie die aus Thallochlorid und den Chloriden der zweiwertigen Metalle Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Zink, Cadmium, Zinn und Blei. Mischkristallbildung wurde nur in den Systemen Cu Cl–Li Cl (kontinuierliche Mischkristalle und Grenzmischkristallart) und Tl Cl—$ZnCl_2$ (Grenzmischkristallart) beobachtet. Mit Ausnahme der Systeme Cu Cl—Na Cl und Tl Cl—$BaCl_2$ ist in allen übrigen Verbindungsfähigkeit vorhanden.

Tab. 14.

Chlorid	Schmelztemperatur °C	Umwandlungstemperatur °C
Kupferchlorür	425	—
Lithiumchlorid	609	—
Natriumchlorid	800	—
Kaliumchlorid	775	—
Thalliumchlorür	435	—
Magnesiumchlorid	718	—
Calciumchlorid	782	—
Strontiumchlorid	872	—
Bariumchlorid	962	925
Zinkchlorid	275	—
Cadmiumchlorid	578	—
Zinnchlorür	241	—
Bleichlorid	500	—

Die Existenz folgender Doppelsalze wurde kristallographisch und thermisch erwiesen:

Tab. 15.

Doppelsalz	Schmelztemp. °C	Spaltungstemp. °C	Kristallsystem	Charakter d. Doppelbrechung
Lithiumtrichlorodicuproat $2\,CuCl.LiCl$	415	—	Regulär	.
Kaliumtrichlorocuproat $CuCl.2\,KCl$	—	244	Rhombisch	+
Thalliumpentachlorodimagnesiat $TlCl.2\,MgCl_2$	—	499	Hexagonal	—
Thalliumtrichlorocalciat $TlCl.CaCl_2$	683	—	?	?
Thalliumtrichlorostrontiat $TlCl.SrCl_2$	—	569	Monoklin	+
Thalliumtetrachlorozinkiat $2\,TlCl.ZnCl_2$	352	—	Hexagonal	+
Thalliumpentachlorodizinkiat $TlCl.2\,ZnCl_2$	226	—	Regulär	.
Thalliumtrichlorocadmiat $TlCl.CdCl_2$	436	—	Rhombisch	+
Thalliumpentachlorostannoat $3\,TlCl.SnCl_2$	310	—	Rhombisch (?)	+
Thalliumtrichlorostannoat $TlCl.SnCl_2$	244	—	Rhombisch (?)	+
Thalliumpentachloroplumboat $3\,TlCl.PbCl_2$	407	—	Hexagonal	+
Thalliumpentachlorodiplumboat $TlCl.2\,PbCl_2$	435	—	?	+

Nur in einem der acht Systeme mit Thalliumchlorür, nämlich in $TlCl$—$BaCl_2$ fehlt ein Doppelsalz. Thalliumchlorür ist also ein hervorragender Doppelsalzbildner. Wie die Alkalichloride läßt es sich von den Schwermetallchloriden und auch von den Chloriden der Erdalkalimetalle zum Aufbau von Doppelsalzen addieren.

4. Soweit bis jetzt Vergleiche angestellt werden können, bestätigt sich im allgemeinen die Regel[1], daß die Chloride untereinander in ihren binären Systemen Doppelsalze bilden, wenn in den Systemen der entsprechenden Metalle Verbindungen nicht vorkommen (Tab. 16).

Tab. 16. **Binäre Systeme aus Metallen und den entsprechenden Metallchloriden.**

Metalle	Binäre Systeme mit Tl	Chloride	Binäre Systeme mit TlCl
Cu	N. M.[2]	$CuCl$	D_{21}[3]
Mg	3 nicht formelmäßig definierte intermediäre Kristallarten[4]	$MgCl_2$	D_{12}
Zn	N. M.[5]	$ZnCl_2$	D_{21} D_{12}
Cd	N. M.[6]	$CdCl_2$	D_{11}
Sn	N. M.[6]	$SnCl_2$	D_{31} D_{11}
Pb	B. M.[6 7]	$PbCl_2$	D_{31} D_{12}

Es bedeutet in den Tabellen:

N. M. Keine Mischbarkeit im krist. Zustande und keine Verbindungsfähigkeit.

B. M. Beschränkte Mischbarkeit im krist. Zustande.

K. M. Kontinuierliche Mischkristalle.

[1] O. Menge, Zeitschr. f. anorg. Chem. **72**. 1911. 217.

[2] P. Dörinkel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **48**. 1906. 185.

[3] C. Sandonnini, Rend. Acc. Linc. [5.] **20**. 1. 1911. 457.

[4] G. Grube, Diss. Göttingen 1906. 35. Zeitschr. f. anorg. Chem. **46**. 1905. 76.

[5] A. v. Vegesack, Zeitschr. f. anorg. Chem. **52**. 1907. 30.

[6] Kurnakow u. Puschin, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **32**. 1900. 830; **33**. 1901. 565.

[7] K. Lewkonja, Zeitschr. f. anorg. Chem. **52**. 1907. 452.

5. Aus der Zusammenstellung der hier gewonnenen Ergebnisse mit den Resultaten früherer Untersuchungen (Tab. 17 u. 18) folgt, daß Thalliumchlorür in binären Systemen mit den Chloriden der einwertigen Metalle Li, Na, K, Rb, Cu und den Chloriden der zweiwertigen Metalle Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Sn, Pb durch Kalium- oder Rubidiumchlorid ersetzt werden kann, ohne daß eine Änderung des Kristallisationstypus eintritt. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß K Cl und Na Cl aus dem Schmelzfluß in einer lückenlosen Reihe von Mischkristallen erstarren und erst nach deren Entmischung unterhalb 320—405° mit dem Verhalten von Tl Cl—Na Cl und Rb Cl—Na Cl übereinstimmen. Bemerkenswert ist (Tab. 17), daß auch die Chloride des einwertigen Kupfers und Silbers den Schwermetallcharakter dieser Elemente bewahren, der sich in der Doppelsalzbildung durch Bindung von K Cl, Rb Cl und Tl Cl äußert. Nur in seinem Verhalten zu Ag Cl unterscheidet sich Tl Cl von K Cl und Rb Cl (Tab. 17). Von K Cl unterscheidet es sich in seinem Verhalten zu $BaCl_2$ (Tab. 18).

Tab. 17. **Binäre Systeme aus Chloriden einwertiger Metalle.**

Chloride	Li Cl	Na Cl	K Cl	Rb Cl	Cu Cl	Ag Cl
Tl Cl	N. M.[1]	N. M.[1]	K. M.[1]	K. M.[1]	D_{21}[2]	D_{32}[1]
K Cl	N. M.[3]	K. M.[4] N. M.	—	K. M.[3]	D_{21}[2]	N. M.[5]
Rb Cl	N. M.[3]	N. M.[3]	K. M.[3]	—	D_{21}[2]	N. M.[1]

Unter 14 Kombinationen ist nur eine Abweichung festzustellen, nämlich das System Tl Cl -$BaCl_2$. Die Untersuchung der binären Systeme aus Rb Cl und Chloriden zweiwertiger Metalle steht noch aus. Wahrscheinlich besitzt Rubidiumchlorid dieselbe ausgezeichnete Verbindungsfähigkeit wie Thalliumchlorür und Kaliumchlorid.

[1] C. Sandonnini u. P. C. Aureggi, Rend. Acc. Linc. [5.] **20**. 2. 1911. 588.
[2] C. Sandonnini, ebenda [5.] **20**. 1. 1911. 457, 758.
[3] S. Zemczuznyj u. F. Rambach, Zeitschr. f. anorg. Chem. **65**. 1910. 403.
[4] N. S. Kurnakow u. S. F. Zemczuznyj, ebenda **52**. 1907. 191.
[5] S. Zemczuznyj, ebenda **57**. 1908. 275.

Tab. 18. **Binäre Systeme aus Chloriden einwertiger und zweiwertiger Metalle.**

Chloride	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$SrCl_2$	$BaCl_2$	$ZnCl_2$	$CdCl_2$	$SnCl_2$	$PbCl_2$
TlCl	D_{12}	D_{11}	D_{11}	N. M. (?)	D_{21} D_{12}	D_{11}	D_{31} D_{11}	D_{31} D_{12}
KCl	D_{21} (?)[1] D_{11}	D_{11}[1]	D_{12}[4] D_{21}	D_{21}[3]	?	D_{11}[2] D_{41}	D_{13}[5] D_{11}	D_{12}[6] D_{21}
RbCl	?	?	?	?	?	?	?	D_{12}[6] D_{11} D_{21}

6. Stellt man das periodische System der Elemente durch eine Kurve graphisch dar, deren Abszissen die Atomgewichte und deren Ordinaten die Atomvolume der Elemente sind, so lassen sich zwischen der Verbindungs- und Mischfähigkeit des Thalliumchlorürs mit Chloriden von Metallen und der Lage dieser Metalle auf der Kurve gesetzmäßige Zusammenhänge erkennen.

Mit KCl und RbCl, deren Metalle Maxima der Kurve sind, ist TlCl im kristallisierten Zustande in jedem Verhältnis mischbar. Auch Na und Cs stellen Maxima dar. Mit NaCl ist TlCl in kristallisiertem Zustande jedoch nicht mischbar. Ob CsCl eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen mit TlCl bildet, ist bisher noch nicht untersucht worden.

Auf den von den Maxima Na, K, Rb und Cs absteigenden Ästen der Kurve liegen die Punkte der elektropositiven Metalle Mg, Ca, Sr und Ba. Ihre Chloride bilden übereinstimmend mit Thalliumchlorür je ein Doppelsalz, mit Ausnahme von $BaCl_2$. Diese Doppelsalze haben vorwiegend Spaltungstemperaturen (Ausnahme $TlCl . CaCl_2$). Ebenso wie $MgCl_2$, $CaCl_2$ und $SrCl_2$ verhalten sich die Chloride der gleichfalls elektropositiven Metalle Cu, Ag

[1] O. Menge, Zeitschr. f. anorg. Chem. **72**. 1911. 170, 197.
[2] H. Brand, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXII. 1911. 628.
[3] H. Gemsky, dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVI. 1913. 523.
[4] E. Vortisch, dies. Jahrb. Beil.-Bd. 1914.
[5] G. Rack, Centralbl. f. Min. etc. 1913. 374.
[6] K. Treis, dies. Jahrb. Beil.-Bd. 1914.

und Cd, die den Minima der Kurve benachbart sind. Die Chloride von Metallen der aufsteigenden Kurvenäste bilden mehr als eine Verbindung mit Tl Cl. Das elektropositive $CdCl_2$ bildet mit Tl Cl zwar nur ein Doppelsalz mit echtem Schmelzpunkt. $ZnCl_2$, $SnCl_2$ und $PbCl_2$, deren Metalle noch höhere Atomgewichte und größere Atomvolumen besitzen und Übergänge von elektropositiven zu elektronegativen Gliedern des Systems darstellen, bilden dagegen je zwei Verbindungen mit echten Schmelzpunkten.

Aus der Nichtmischbarkeit des Tl Cl mit Na Cl im kristallisierten Zustande, aus dem Fehlen einer Verbindung im System $TlCl . BaCl_2$ und aus der Auszeichnung der Verbindung $TlCl . CaCl_2$ durch einen echten Schmelzpunkt gegenüber den Doppelsalzen $TlCl . 2MgCl_2$ und $TlCl . SrCl_2$, die sich beim Schmelzen spalten, kann geschlossen werden, daß die Mischbarkeit und Verbindungsfähigkeit des Thalliumchlorürs mit den Chloriden der Metalle aus dem mittleren Gebiet der Atomgewichte am besten ausgeprägt ist.

Die vorliegende Arbeit führte ich auf Anregung des Herrn Geheimen Bergrates Prof. Dr. Th. Liebisch im Mineralogisch-petrographischen Institut der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin aus.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Bergrat Prof. Dr. Th. Liebisch nicht nur für die freundliche Überlassung des wertvollen Materials zu den Versuchen, sondern vor allem auch für den jederzeit reichlich und gern gewährten Rat und Beistand bei der Ausführung dieser Arbeit herzlichst zu danken.

Berlin, Min.-petrogr. Inst. der Universität, Juni 1913.

Tafel-Erklärungen.

Tafel I.

Fig. 1. Rhombisches Doppelsalz 2 K Cl . Cu Cl in einer eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und regulärem Kupferchlorür (p. 85). Lin. Vergr. 20fach. Gekreuzte Nicols. (K Cl 55, $Cu_2 Cl_2$ 45 Mol.-%.)

„ 2. Randlich in rhombisches Doppelsalz 2 K Cl . Cu Cl umgewandelte reguläre Kaliumchloridkristalle in einer eutektischen Grundmasse aus Doppelsalz und regulärem Kupferchlorür (p. 85 u. 89). Lin. Vergr. 25fach. Gekreuzte Nicols. (K Cl 70, $Cu_2 Cl_2$ 30 Mol.-%.)

„ 3. Reguläre Kaliumchloridkristalle in einer peritektischen Grundmasse aus rhombischem Doppelsalz 2 K Cl . Cu Cl (p. 88). Lin. Vergr. 20fach. Gekreuzte Nicols. (K Cl 90, $Cu_2 Cl_2$ 10 Mol.-%.)

„ 4. Einsprenglinge aus der Verbindung Tl Cl . $Ca Cl_2$ in einer eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und regulärem Tl Cl (p. 96). Lin. Vergr. 30fach. Gewöhnliches Licht. (Tl Cl 65, $Ca Cl_2$ 35 Mol.-%.)

„ 5. Doppelsalz Tl Cl . $Ca Cl_2$ in einer eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und monoklinem $Ca Cl_2$ (p. 96). Lin. Vergr. 60fach. Gewöhnliches Licht. (Tl Cl 40, $Ca Cl_2$ 60 Mol.-%.)

„ 6. Reguläres $Sr Cl_2$ in einer peritektischen Grundmasse aus monoklinem Tl Cl . $Sr Cl_2$ (p. 67 u. 99). Lin. Vergr. 40fach. Gekreuzte Nicols. (Tl Cl 15, $Sr Cl_2$ 85 Mol.-%.)

Tafel II.

Fig. 1. Sphärokristalle aus hexagonalem $Zn Cl_2$ in amorphem $Zn Cl_2$ (p. 72). Lin. Vergr. 30fach. Gekreuzte Nicols.

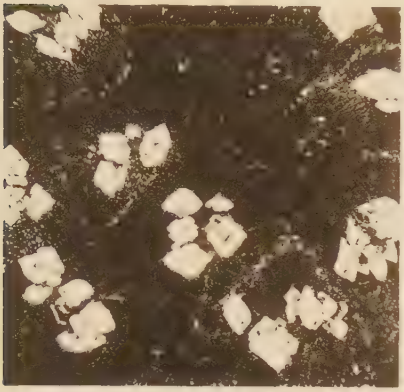
„ 2. Reguläre Kristalle von Tl Cl in einer eutektischen Grundmasse aus Tl Cl und der Verbindung Tl Cl . 2 $Zn Cl_2$ (p. 107). Lin. Vergr. 40fach. Gekreuzte Nicols. (Tl Cl 90, $Zn Cl_2$ 10 Mol.-%.)

„ 3. Rhombische Kristalle von Tl Cl . $Cd Cl_2$ in einer eutektischen Grundmasse aus dieser Verbindung und regulärem Tl Cl (p. 111). Lin. Vergr. 40fach. Gekreuzte Nicols. (Tl Cl 70, $Cd Cl_2$ 30 Mol.-%.)

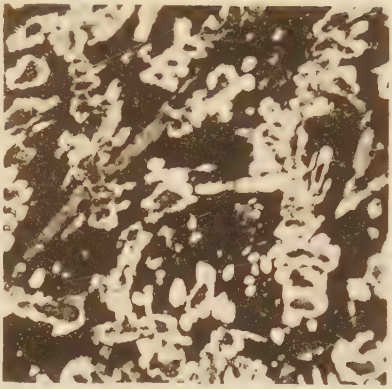
„ 4. Gitterartige Wachstumsformen von rhombischem $Sn Cl_2$ in einer eutektischen Grundmasse aus $Sn Cl_2$ und rhombischem Tl Cl . $Sn Cl_2$ (p. 115). Lin. Vergr. 100fach. Gekreuzte Nicols. (Tl Cl 5, $Sn Cl_2$ 95 Mol.-%.)

„ 5. Zwillingslamellierung des hexagonalen Doppelsalzes 3 Tl Cl . $Pb Cl_2$ (p. 116). Lin. Vergr. 40fach. Gekreuzte Nicols.

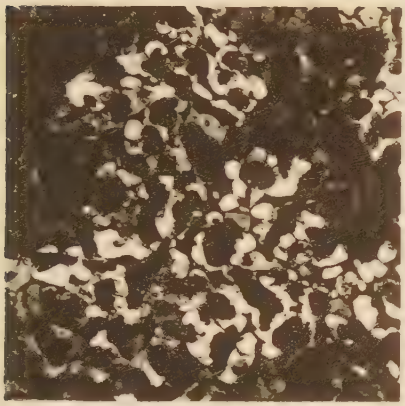
„ 6. Reguläre Kristalle von Tl Cl in einer eutektischen Grundmasse aus Tl Cl und hexagonalem 3 Tl Cl . $Pb Cl_2$ (p. 118). Lin. Vergr. 50fach. Gewöhnliches Licht. (Tl Cl 90, $Pb Cl_2$ 10 Mol.-%.)



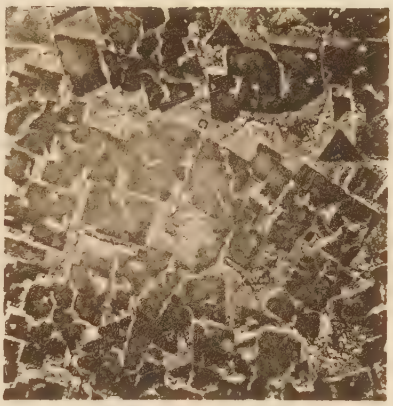
1.



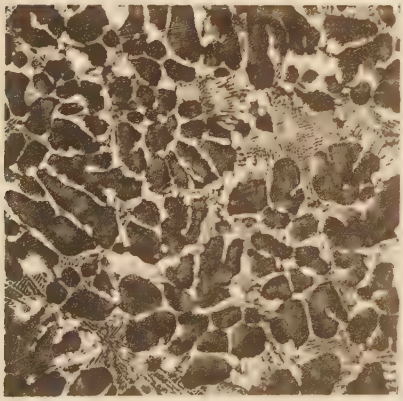
2.



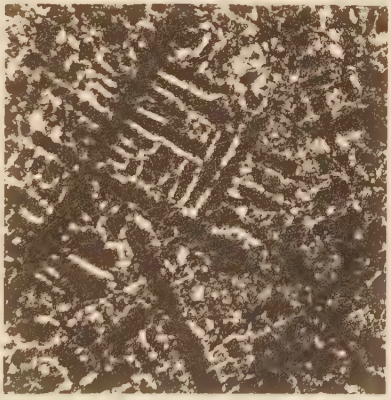
3.



4.



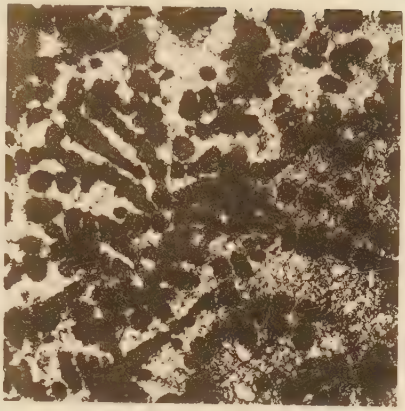
5.



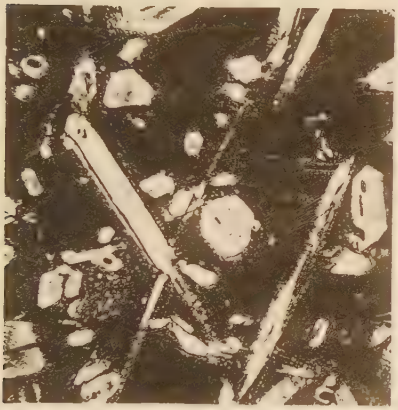
6.

Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart.

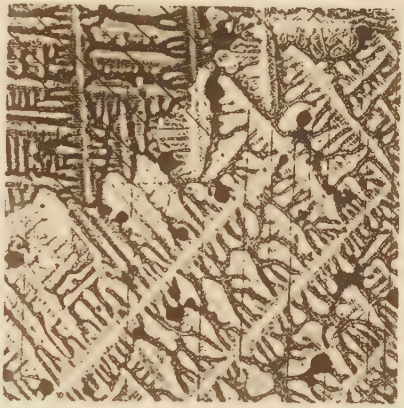
1.



2.

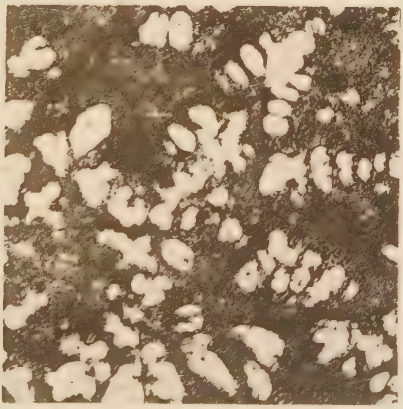


3.



4.

5.



6.

Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart.

Lebenslauf.

Ich, Gustav Ernst Martin Korreng, evangelischer Konfession, wurde am 16. Mai 1879 zu Kastel bei Mainz als Sohn des Königlichen Schleusenmeisters Ernst Korreng-Hohensaaten a. O. und seiner Ehefrau Anna, geb. Suering geboren.

Von meinem 6. bis 14. Lebensjahre besuchte ich die Bürgerknabenschule zu Eschwege und darauf die Präparandenanstalten in Eschwege und Schlüchtern. Michaelis 1896 trat ich in das Lehrerseminar zu Königsberg Nm. ein. — Am 1. Jan. 1900 wurde ich Volksschullehrer in Giesenbrügge bei Soldin Nm. — Im Herbst 1901 kam ich in gleicher Eigenschaft an die Stadtschule zu Bärwalde Nm. und ein Jahr später als Präparandenlehrer an die Seminarpräparandenanstalt Königsberg Nm. — Vor dem Königlichen Provinzial-Schulkollegium zu Berlin bestand ich Michaelis 1905 die Mittelschullehrerprüfung in den naturwissenschaftlichen Fächern und Michaelis 1906 das Rektorexamen. — Ostern 1907 trat ich aus dem Schuldienste aus und ließ mich bei der philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin als Immaturus immatrikulieren, um Naturwissenschaften und Mathematik zu studieren. Das Maturitätszeugnis erwarb ich Michaelis 1910 an der Siemens-Oberrealschule zu Charlottenburg. — Seit dem 1. Oktober 1912 bin ich Assistent am Mineralogisch-petrographischen Institut und Museum der Universität Berlin. Die Promotionsprüfung bestand ich am 28. Juli 1913.

Während meines Studiums nahm ich teil an den Vorlesungen und Übungen der folgenden Herren Dozenten:

Ascherson †, Belowsky, Blasius, Branca, Claussen, Dessoir, Diels, Erdmannsdörffer, E. Fischer, F. Fischer, Foerster, Frischeisen-Köhler, Gabriel, Hesse, Hettner, Heymons, van't Hoff †, Knoblauch, Knopp, Krigar-Menzel, Landau, Lasson, Lehmann-Filhés, W. Lenz, Liebisch, Marckwald, Münch †, Münsterberg, Nernst, Planck, Riehl, Roethe, Rubens, Rupp, Scheffer, F. E. Schulze, Schur, H. A. Schwarz, Schwendener, P. Strassmann, Thiele †, Vierkandt, H. Virchow, Wehnelt, Weinstein.

Druck von Carl Grüninger, Stuttgart